

UNIVERZITET U BEOGRADU

Dr BOŽIDAR S. MILIĆ

Dr SAVA M. MILOŠEVIĆ

Dr LJILJANA S. DOBROSAVLJEVIĆ

# ZBIRKA ZADATAKA IZ TEORIJSKE FIZIKE

---

## STATISTIČKA FIZIKA

---

Naučna Knjiga • BEOGRAD

U N I V E R Z I T E T U B E O G R A D U

---

Dr BOŽIDAR S. MILIĆ, Dr SAVA M. MILOŠEVIĆ  
Dr LJILJANA S. DOBROSAVLJEVIĆ

# ZBIRKA ZADATAKA IZ TEORIJSKE FIZIKE

III deo: Statistička fizika

*Научна Књига*

BEOGRAD, 1979.

*Recenzenti:*

Dr ĐORĐE MUŠICKI, prof. univerziteta

Dr VELIMIR ROGLIĆ, prof. univerziteta

---

Rešenjem Univerziteta u Beogradu br. 06-1739/1-74 od 5. juna 1978. godine  
štampano kao pomoćni udžbenik

---

Za izdavača *Dragoslav Joković*, urednik *Božica Vidanović*, tehnički urednik  
*Mihailo Jozić*, korektori *Teodora Baić* i *Milena Jovanović*

Tiraž: 1500 primeraka

---

Štampa: Beogradski izdavačko-grafički zavod, Beograd, Bulevar vojvode Mišića 17

## SADRŽAJ

	Strana
1. Elementi teorije verovatnoće.....	7
2. Fenomenološka termodinamika i molekularno-kinetička teorija idealnog gasa	35
3. Fazni prostor .....	93
4. Mikrokanonski ansambl .....	116
5. Kanonski ansambl .....	130
6. Veliki kanonski ansambl .....	168
7. Kvantne statistike .....	187
8. Metod molekularnog polja i model ćelije.....	217
9. Osnove fizičke kinetike .....	245
10. Mešoviti zadaci .....	279



## P R E D G O V O R

Ovo je treći deo Zbirke zadataka iz teorijske fizike. Čitalac će lako zapaziti da se on i po koncepciji i po načinu obrade na najneposredniji način nadovezuje na prva dva dela objavljena 1971. godine. Suštinski nov momenat je u tome, što je ovaj treći deo rezultat zajedničkog rada tri autora, koji su u svom svakodnevnom naučno-istraživačkom i predavačkom radu orijentisani na razne aspekte statističke fizike i termodinamike. Međutim, ne treba time objašnjavati nešto veći obim ove knjige u odnosu na prva dva dela. Naprotiv, to je uslovljeno mestom i ulogom statističke fizike u savremenoj etapi razvoja nauke. Problem  $N$  tela, sa svim svojim raznovrsnim aspektima i implikacijama, poslednjih decenija se neprekidno nalazi u žiži naučnog interesovanja fizičara, a tom problemu se za sada može prići jedino metodama statističke fizike. Zbog toga su u ovom delu Zbirke našli mesto i mnogi problemi i primeri koji se obično ne obuhvataju u standardnim univerzitetskim kursovima, ali čije će poznavanje dobro doći mladom diplomiranom fizičaru.

Način obrade materijala je isti kao i u prethodna dva dela Zbirke. Materijal je podeljen na deset poglavlja. Prvih osam je posvećeno raznim pitanjima statističke fizike sistema u termodinamički ravnotežnom stanju. Deveto poglavlje obuhvata elemente fizičke kinetike, koja služi kao osnova za proučavanje termodinamički neravnotežnih (ireverzibilnih) procesa, pri čemu je korišćen samo formalizam jednočestičnih funkcija raspodele. Kao i u prethodna dva dela, svako poglavlje ima kraći uvod, u kome su dati pregled osnovnih fizičkih pojmova i odnosa, kao i neophodne informacije iz matematičkog aparata. Poslednje, deseto, poglavlje sadrži mešovite zadatke, namenjene samostalnom vežbanju i radu čitaoca, dok se u prvih devet nalaze zadaci sa kompletnim rešenjima. Zapaža se da je i ovde težište Zbirke ostalo na *metodama*, koje često pričinjavaju teškoće, čak i studentima sa inače potpuno korektno formiranim fizičkim rezonovanjem. To, naravno, ne znači, da fizički aspekti problema nisu držani dovoljno u prvom planu. Naprotiv, to se za ovaj deo Zbirke može reći više nego za prethodna dva. Autori su smatrali da ovakva knjiga ne bi bila potpuna i ne bi odgovarala savremenim zahtevima u pogledu znanja iz statističke fizike, ako u nju ne bi bili uključeni i primeri iz statističke fizike kondenzovanih sistema sa znatnom međučestičnom interakcijom koja se ne može tretirati metodom perturbacija, kao i fizičke kinetike. Kao primere iz termodinamike magnetika pokazano je da termomehanički sistemi nisu jedini prosti sistemi, iako se u većini udžbenika termodinamike izlaganje obično ograničava na njih. Dat je takođe nešto veći značaj mikrokanonskom i velikom kanonskom ansamblu, kao i ekvivalentnosti termodinamika baziranih na njima sa termodinamikom zasnovanom na kanonskom ansamblu.

Ni ovaj treći deo Zbirke zadataka iz teorijske fizike ne može pretendovati na znatniju originalnost. To bi, uostalom, i bilo teško postići u okviru materije koja se izlaže u standardnim univerzitetskim kursevima i koju ova Zbirka treba da ilustruje i upotpuni. Ono što ipak treba istaći jeste, da su svi rešeni primeri praćeni opširnijim komentarima i objašnjenjima svih fizičkih argumenata i matematičkih detalja. Prilikom sastavljanja ove knjige korišćena je literatura, navedena na kraju knjige. Ipak, uključeni su i neki (elementarniji) rezultati koje su dobili autori ili njihovi saradnici. Treba posebno istaći pomoć asistenta Prirodno-matematičkog fakulteta u Beogradu mr Vide Žigman, koja je za ovu Zbirku obradila dva zadatka, 8. 13 i 8. 14, iz oblasti primene metoda ćelije na kvantno degenerisani jonizovani gas, što je svojevremeno bila tema njenog diplomskog rada, urađenog pod rukovodstvom jednog od autora.

Autori žele da ovom prilikom izraze svoju zahvalnost svima koji su im pomogli svojim interesovanjem i razgovorima u toku rada na ovoj knjizi. Posebno priznanje autori duguju šefu Katedre za teorijsku fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Beogradu, profesoru dr Đorđu Mušickom, koji je u više navrata ispoljavao stimulaturna interesovanja za ovaj rad.

Beograd, jun 1974. godine

*dr Božidar S. Milić,*  
*dr Sava M. Milošević,*  
*dr Ljiljana S. Dobrosavljević*

## 1. ELEMENTI TEORIJE VEROVATNOĆE

Osnove teorije verovatnoće baziraju na teoriji skupova i teoriji mere i integracije. Međutim, dugo pre nego što su uspostavljeni logički neprotivurečne osnove ove teorije postojao je račun verovatnoća različitih događaja čiji su rezultati sa uspehom primenjivani u nauci i tehnici. Ovde nećemo izlagati rigorozne matematičke osnove teorije verovatnoće već ćemo navesti samo klasične elemente ove teorije koji bi trebalo da posluže kao podsetnik.

Ako pri određenim uslovima očekivani događaj  $A$  može da se desi ili ne desi onda takav događaj nazivamo *slučajnim događajem*. Verovatnoća je kvantitativna karakteristika mogućnosti pojave slučajnog događaja. Preciznije, ako se pri datim uslovima pojavljuju  $N$  ravnopravnih događaja pri čemu se događaj  $A$  pojavljuje  $n$  puta onda je:

$$P(A) = \frac{n}{N} \quad (1.1)$$

*verovatnoća događaja A*. Ovo je klasična definicija verovatnoće, odnosno verovatnoća *a priori*. Definicija verovatnoće (1.1) se obično interpretira kao odnos broja povoljnih slučajeva (povoljnih ishoda eksperimenata) prema ukupnom broju slučajeva (ukupnom broju izvršenih eksperimenata). Prema ovoj definiciji očigledna je sledeća osobina verovatnoće. Verovatnoća  $P(\bar{A})$  da se događaj  $A$  ne desi jednaka je  $(N-n)/N$ , odnosno:

$$P(A) + P(\bar{A}) = 1. \quad (1.2)$$

Navešćemo i tzv. statističku definiciju verovatnoće ili verovatnoću *a posteriori*, za koju ćemo takođe upotrebiti istu oznaku  $P(A)$ . Ako se pri pojavi  $N$  događaja sa istim preduslovima i nezavisnim ishodima (na primer, pri  $N$  puta ponovljenom identičnom eksperimentu) događaj  $A$  desi  $n$  puta onda je verovatnoća  $P(A)$  određena sa:

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} (n/N). \quad (1.3)$$

*Sabiranje verovatnoća koje se međusobno isključuju*. Ako događaj  $C$  može da se desi na dva načina  $A$  ili  $B$  koji se međusobno isključuju (na primer, događaj da se pri bacanju dveju kocki za igru dobije ukupan zbir 3 može se ostvariti na dva načina koji se međusobno isključuju, i to tako da se na prvoj kocki pojavi 1 a na



drugoj 2 ili obrnuto) onda je verovatnoća  $P(C)$  jednaka zbiru verovatnoća  $P(A)$  i  $P(B)$ :

$$P(C) = P(A) + P(B) \quad (1.4)$$

(u pomenutom primeru bi bilo  $P(C) = \frac{1}{36} + \frac{1}{36} = \frac{1}{18}$ ).

Pravilo sabiranja verovatnoća događaja koji se međusobno isključuju može se proširiti i na slučaj kada se događaj  $A$  može realizovati jednim od događaja  $A_i$  ( $i=1, 2, \dots, k$ ) koji se međusobno isključuju. Tada je:

$$P(A) = P(A_1) + P(A_2) + \dots + P(A_k) \quad (1.5)$$

*Množenje verovatnoća nezavisnih događaja.* Ako su događaji  $B_i$  ( $i=1, 2, \dots, M$ ) nezavisni, tj. ako pojava jednog od njih ni na koji način ne utiče na pojavu ostalih (na primer, ako se jedna kocka za igru baca uzastopno dva puta opda rezultat drugog bacanja ne zavisi od rezultata prvog), onda je verovatnoća događaja  $B$  koji se sastoji u pojavi svih događaja  $B_i$  jednaka proizvodu verovatnoća  $P(B_i)$ :

$$P(B) = P(B_1) \cdot P(B_2) \cdot \dots \cdot P(B_M) \quad (1.6)$$

*Slučajna veličina* je promenljiva veličina čije se vrednosti pojavljuju kao rezultati slučajnih događaja. Slučajna veličina naziva se diskretnom ako se njene vrednosti mogu numerisati nizom ili delom niza prirodnih brojeva. U protivnom, slučajna veličina se zove neprekidna (kontinuirana). Razmotrimo oba tipa slučajnih veličina posebno.

*Diskretna slučajna veličina*  $X$  može biti okarakterisana redom raspodele ili funkcijom raspodele. Red raspodele predstavlja skup svih mogućih vrednosti  $x_i$  veličine  $X$  i odgovarajućih verovatnoća  $P_i$ . Verovatnoće zadovoljavaju uslov:

$$\sum_{i=1}^l P_i = 1 \quad (1.7)$$

gde  $l$  može biti konačno ili beskonačno. Dva takva reda raspodele su od posebnog interesa za primene.

*Binomna raspodela* je takva raspodela kod koje mogućim vrednostima  $x_1, x_2, \dots, x_N$  slučajne veličine  $X$  odgovaraju verovatnoće:

$$P_i = C_N^i p^i (1-p)^{N-i}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.8)$$

gde je  $0 < p < 1$  a  $C_N^i$  su binomni koeficijenti  $C_N^i = N! / i! (N-i)!$ .

Kod druge raspodele koja se naziva *Puasonova raspodela* (Poisson) verovatnoće su:

$$P_i = \frac{a^i}{i!} e^{-a}, \quad 0 \leq i < \infty \quad (1.9)$$

gde je  $a$  neki parametar veći od nule koji karakteriše raspodelu.

*Funkcija raspodele slučajne diskretne veličine*  $X$  je funkcija  $F(x)$  koja je jednaka verovatnoći da  $X$  bude manje od vrednosti  $x$ . Očigledno je:

$$F(x) = \sum_{x_i < x} P_i \quad (1.10)$$

gde se sumiranje vrši po svim indeksima  $i$  takvim da je  $x_i < x$ .

Slučajna veličina  $X$  se naziva *neprekidnom* ako njene moguće vrednosti obrazuju bar jedan interval  $(a, b)$  u skupu realnih brojeva  $x$ , odnosno ako postoji ne-negativna funkcija  $f(x)$  koja pri proizvoljnom realnom  $x$  zadovoljava relaciju:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx \quad (1.11)$$

gde je  $F(x)$  i dalje funkcija raspodele, a  $f(x)$  naziva se *gustinom verovatnoće*. Dok  $F(x)$  određuje verovatnoću da neprekidna slučajna veličina  $X$  bude manja od  $x$ , izraz  $f(x) dx$  određuje verovatnoću da slučajna veličina ima vrednost između  $x$  i  $x+dx$ . Funkcija  $f(x)$  mora biti *normirana*, tj. uslov:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1 \quad (1.12)$$

mora biti zadovoljen.

Za primenu je od velikog značaja tzv. *Gausova ili normalna raspodela* (Gauss) kod koje je:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.13)$$

gde su  $\sigma$  i  $\mu$  parametri.

*Srednja vrednost* slučajne veličine  $X$  je broj  $X$  određen relacijom:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^l x_i P_i, \quad \text{odnosno} \quad \bar{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx \quad (1.14)$$

u zavisnosti od toga da li je slučajna veličina diskretna ili neprekidna.

*Disperzija ili standardna devijacija*  $D$  slučajne veličine  $X$  je srednja vrednost kvadrata odstupanja slučajne veličine od svoje srednje vrednosti, tj.

$$D = \sum_{i=1}^l (x_i - \bar{X})^2 P_i, \quad \text{odnosno} \quad D = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{X})^2 f(x) dx \quad (1.15)$$

za slučaj diskretne i neprekidne slučajne veličine respektivno.

Na sličan način se definišu gustina verovatnoće i funkcija raspodele za više *slučajnih veličina*  $X_1, X_2, \dots, X_n$ . Na primer, ako su sve ove veličine neprekidne onda relacija:

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = \int_{-\infty}^{x_n} \int_{-\infty}^{x_{n-1}} \dots \int_{-\infty}^{x_1} f(x_1, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (1.16)$$

definiše funkciju raspodele  $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , tj. verovatnoću da *istovremeno*  $X_1$  bude manje od  $x_1$ ,  $X_2$  bude manje od  $x_2$  itd. Funkcija  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  predstavlja odgovarajuću gustinu verovatnoće, pa tako izraz  $f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n$  određuje verovatnoću da  $X_1$  bude između  $x_1$  i  $x_1 + dx_1$ , da  $X_2$  bude između  $x_2$  i  $x_2 + dx_2$  i dalje redom do zahteva da  $X_n$  bude između  $x_n$  i  $x_n + dx_n$ . Nije teško ustanoviti oblik funkcije raspodele i u slučaju kada su sve veličine  $X_1, X_2, \dots, X_n$  direktne. Tada je:

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i_1 < x_1} \sum_{i_2 < x_2} \dots \sum_{i_n < x_n} P(X_1 = i_1, X_2 = i_2, \dots, X_n = i_n) \quad (1.17)$$

gde se sumiranje vrši po svim mogućim vrednostima svake od slučajnih veličina takvim da je  $i_1 < x_1, i_2 < x_2$  itd. Pri  $n=2$  sistem neprekidnih slučajnih veličina može se interpretirati kao slučajna tačka u ravni sa odgovarajućim koordinatama  $X_1$  i  $X_2$ , a pri  $n=3$  kao slučajna tačka u prostoru.

Osnovne karakteristike sistema slučajnih veličina su takođe srednja vrednost:

$$\bar{X}_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} x_i f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (1.18)$$

i disperzija:

$$D_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} (x_i - \bar{X}_i)^2 f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (1.19)$$

Na analogan način se definišu srednja vrednost i disperzija za sistem diskretnih slučajnih veličina — integrali u gornjim izrazima u tom slučaju prelaze u sume po svim mogućim vrednostima slučajnih veličina.

U ovom poglavlju, kao i u sledećim, često će se koristiti *Stirlingova formula* (Stirling) koja određuje približan izraz za faktorijele velikih brojeva:

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} \left(1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} + \dots\right) \quad (1.20)$$

Obično se pri vrlo velikom  $n$  zadovoljavajući rezultati dobijaju već sa:

$$\ln \{n!\} \approx \ln \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (1.21)$$

1.1 U sudu zapremine  $V$  nalazi se  $N$  molekula koji međusobno ne interaguju. Neka  $n$  označava broj molekula u proizvoljnom delu zapremine  $v$ . Smatrajući da je u stanju toplotne ravnoteže verovatnoća nalaženja određenog molekula u zapremini  $v$  jednaka  $v/V$ , a) naći verovatnoću  $P_n$  da se u istom elementu zapremine nađe  $n$  molekula; b) izračunati srednju vrednost  $\bar{n}$  i disperziju  $(\overline{n-\bar{n}})^2$ ; c) pokazati da u graničnom slučaju  $V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty$ , pri  $N/V = \text{const.}$  (ovo je tzv. termodinamički limes) raspodela  $P_n$  teži Puasonovoj raspodeli, a da u slučaju  $\bar{n} \gg 1$  i  $\Delta n = n - \bar{n} \ll \bar{n}$  raspodela ima Gausov oblik.

## Rešenja

a) Verovatnoća da se određeni molekul nađe u zapremini  $v$  iznosi  $p=v/V$ . Verovatnoće nalaženja  $n$  molekula pojedinačno u istoj zapremini su nezavisne (pošto molekuli ne interaguju) pa je tako verovatnoća da se u  $v$  nađe  $n$  određenih molekula istovremeno, a ostali  $N-n$  da budu van te zapremine, jednaka  $p^n(1-p)^{N-n}$ . Međutim, da bi se odredila verovatnoća  $P_n$  da se u  $v$  nađe  $n$  bilo kojih molekula mora se dobiti rezultat pomnožiti sa brojem načina na koji se od  $N$  molekula može odabrati njih  $n$  ( $n \leq N$ ). Taj broj je određen binomnim koeficijentom  $\bar{C}_N^n$ , tako da nalazimo:

$$P_n = \bar{C}_N^n p^n (1-p)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.22)$$

Primećujemo da  $P_n$  odgovara slučaju binomne raspodele (1.8).

b) Po definiciji srednje vrednosti (1.14) nalazimo:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n P_n = Np \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(N-n)!(n-1)!} p^{n-1} (1-p)^{N-n},$$

a ako iskoristimo binomni obrazac:

$$(p+q)^{N-1} = \sum_{n=1}^N \frac{(N-1)!}{(N-n)!(n-1)!} p^{n-1} q^{N-n},$$

dobijamo:

$$\bar{n} = Np [p + (1-p)]^{N-1} = Np = N \frac{v}{V}.$$

Iz definicije za disperziju (1.15) sledi da je:

$$D = \overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - \bar{n}^2.$$

Srednju vrednost  $\overline{n(n-1)}$  nalazimo takođe po definiciji (1.14):

$$\overline{n(n-1)} = \sum_{n=1}^N n(n-1) P_n = p^2 N(N-1) \sum_{n=2}^N \frac{(N-2)!}{(N-n)!(n-2)!} p^{n-2} (1-p)^{N-n}.$$

Ako promenimo indeks sumiranja tako da  $n \rightarrow l+2$  i ponovo iskoristimo binomni obrazac nalazimo:

$$\begin{aligned} \overline{n(n-1)} &= p^2 N(N-1) \sum_{l=0}^{N-2} \frac{(N-2)!}{(N-2-l)! l!} p^l (1-p)^{(N-2)-l} = \\ &= p^2 N(N-1) [p + (1-p)]^{N-2} = p^2 N(N-1). \end{aligned}$$

Prema tome, za standardnu devijaciju (disperziju) dobijamo:

$$D = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - \bar{n}^2 = p^2 N(N-1) + Np - N^2 p^2 = N \frac{v}{V} \left(1 - \frac{v}{V}\right).$$

c) Ako je  $N \gg n$ , što pretpostavljamo, onda se  $P_n$  može aproksimirati na sledeći način:

$$P_n = \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)}{n!} p^n (1-p)^{N-n} \cong \frac{N^n}{n!} p^n (1-p)^N.$$

Stavimo  $Np = \bar{n}$  i u graničnom slučaju  $N \rightarrow \infty$  pri  $\frac{N}{V} = \text{const.}$ , nalazimo:

$$P_n = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\bar{n}^n}{n!} \left( 1 - \frac{\bar{n}}{N} \right)^N \right\} = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \quad (1.23)$$

gde smo iskoristili definiciju prirodnog broja  $e$ . Dobijeni izraz odgovara Puasonovoj raspodeli (1.9).

d) U slučaju kada je  $\bar{n} \gg 1$  i  $\Delta n = n - \bar{n} \ll \bar{n}$ ,  $P_n$  ima drugačiji asimptotski oblik. Pođimo od logaritma dobijenog izraza u prethodnom delu zadatka:

$$\ln P_n = n \ln \bar{n} - \bar{n} - \ln n!,$$

i ako iskoristimo Stirlingovu formulu (1.21) za  $\ln n!$  nalazimo:

$$\ln P_n \cong n \ln \bar{n} - \bar{n} - n \ln n + n = n \ln \frac{\bar{n}}{n} - (\bar{n} - n).$$

Pošto je  $n = \bar{n} + \Delta n$  onda možemo iskoristiti i aproksimativnu formulu  $\ln(1+x) \cong x - x^2/2$ , koja važi za slučaj kada je  $x$  mala veličina, tako da dobijamo:

$$\begin{aligned} \ln P_n &\cong -(\bar{n} + \Delta n) \ln \left( 1 + \frac{\Delta n}{\bar{n}} \right) + \Delta n \cong -(\bar{n} + \Delta n) \left[ \frac{\Delta n}{\bar{n}} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta n}{\bar{n}} \right)^2 \right] + \Delta n \\ &\cong -\frac{1}{2} \frac{(\Delta n)^2}{\bar{n}}, \end{aligned}$$

odnosno:

$$P_n = \text{const.} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}}. \quad (1.24)$$

Vidimo da  $P_n$  ima oblik Gausove raspodele (1.13). Ukoliko se  $n$  u gornjem izrazu shvati kao neprekidna promenljiva u intervalu  $-\infty < n < +\infty$ , što je prihvatljivo s obzirom na to da je  $\bar{n} \gg 1$  i pošto odgovarajuća funkcija veoma brzo opada levo i desno od vrednosti  $\bar{n}$ , onda se može pokazati da normirana raspodela (1.24) i raspodele (1.22) i (1.23) imaju iste vrednosti za  $\bar{n}$  i  $\bar{n}^2$ . Čitaocu se ostavlja za samostalnu vezbu da proverí ovo tvrđenje.

1.2. Odrediti verovatnoću  $P_n(t)$  da se neki događaj desi  $n$  puta u intervalu vremena  $(0, t)$  ako je poznato da a) pojava istog događaja u momentu  $t$  ne zavisi od istorije sistema koja je prethodila tom momentu, b) verovatnoća događaja za mali interval vremena  $\delta t$  raste proporcionalno dužini tog intervala. Drugim rečima, verovatnoća pojave jednog događaja u intervalu  $(t, t + \delta t)$  jednaak je  $\mu \delta t + o(\delta t)$ , gde je  $o(\delta t)$  beskonačno mala veličina višeg reda u odnosu na  $\delta t$ , a  $\mu$  je konstanta i c) verovatnoća pojave istog događaja dva ili više puta u intervalu  $(t, t + \delta t)$  jednaak je nuli, odnosno  $o + o(\delta t)$ .

### Rešenja

U intervalu vremena  $(0, t+\delta t)$  neće se pojaviti očekivani događaj ako se ne pojavi ni u intervalu  $(0, t)$  niti u intervalu  $(t, t+\delta t)$ . Pošto pojava događaja ne zavisi od predistorije sistema nalazimo:

$$P_0(t+\delta t) = P_0(t) (1 - \mu\delta t + o(\delta t)),$$

odnosno:

$$\frac{P_0(t+\delta t) - P_0(t)}{\delta t} = -\mu P_0(t) + \frac{o(\delta t)}{\delta t}.$$

Dopuštajući da  $\delta t$  teži nuli dobijamo:

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = -\mu P_0(t).$$

Rešenje ove diferencijalne jednačine je:

$$\ln P_0(t) = -\mu t + c,$$

ili:

$$P_0(t) = A e^{-\mu t},$$

gde su  $c$  i  $A$  konstante. Očigledno mora biti  $P_0(0)=1$  tako da je  $A=1$  pa prema tome:

$$P_0(t) = e^{-\mu t}.$$

Ako je  $n=1$  onda postoje dve mogućnosti — ili se događaj desio u intervalu  $(0, t)$  ili u intervalu vremena  $(t, t+\delta t)$ , pa na osnovu pravila o sabiranju verovatnoća (1.4) dobijamo:

$$P_1(t+\delta t) = P_1(t) (1 - \mu\delta t + o(\delta t)) + P_0(t) (\mu\delta t + o(\delta t)),$$

odnosno:

$$\frac{P_1(t+\delta t) - P_1(t)}{\delta t} = -\mu P_1(t) + \mu P_0(t) + \frac{o(\delta t)}{\delta t}.$$

Pri uslovu da  $\delta t \rightarrow 0$  nalazimo diferencijalnu jednačinu:

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = -\mu P_1(t) + \mu e^{-\mu t}.$$

Sa očiglednim početnim uslovom  $P_1(0)=0$  ova jednačina ima rešenje:

$$P_1(t) = \mu t e^{-\mu t}.$$

U opštem slučaju  $n \geq 1$  dobili bismo diferencijalnu jednačinu:

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = -\mu P_n(t) + \mu P_{n-1}(t).$$

Metodom matematičke indukcije može se lako pokazati da je:

$$P_n(t) = \frac{(\mu t)^n}{n!} e^{-\mu t}$$

rešenje gornje jednačine pri početnom uslovu  $P_n(0)=0$ . Primećujemo da  $P_n(t)$  ima oblik Puasonove raspodele (1.9). Tipičan primer odgovarajuće pojave je radioaktivno zračenje kod koga se u intervalu vremena  $(0, t)$  u srednjem pojavljuje  $\mu t$  čestica.

1.3. Broj elektrona emitovanih sa užarene katode u jedinici vremena predstavlja slučajnu veličinu koja se ponaša po Puasonovom zakonu raspodele, tj. verovatnoća da u jedinici vremena bude emitovano  $i$  elektrona određena je izrazom (1.9). a) Proveriti da li je zadovoljen uslov normiranja (1.7) i naći zatim srednju vrednost  $\bar{i}$  i disperziju  $\overline{(i-\bar{i})^2}$ . b) Kolike su verovatnoće da za jedinicu vremena bude emitovan bar jedan elektron, odnosno bilo koji broj elektrona veći od srednjeg broja emitovanih elektrona?

### Rešenje

a) Pošto diskretna slučajna veličina  $i$ , broj emitovanih elektrona u jedinici vremena, leži u intervalu  $0 \leq i < \infty$  provera uslova normiranja (1.7) svodi se na nalaženje sume beskonačnog reda:

$$\sum_{i=0}^{\infty} P_i = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a^i}{i!} e^{-a} = e^{-a} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a^i}{i!}.$$

Lako je prepoznati da  $\sum_{i=0}^{\infty} a^i/i!$  predstavlja Tejlorov razvoj (Taylor) funkcije  $e^x$  za slučaj  $x=a$ , pa je prema tome:

$$\sum_{i=0}^{\infty} P_i = e^{-a} \cdot e^a = 1,$$

što je trebalo i pokazati.

Slično, iz definicije za srednju vrednost slučajne veličine (1.14) nalazimo:

$$\bar{i} = \sum_{i=0}^{\infty} i \frac{a^i}{i!} e^{-a} = e^{-a} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a^i}{(i-1)!} = e^{-a} a \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a^i}{i!} = a.$$

Kako je prema definiciji (1.15) disperzija slučajne veličine jednaka:

$$\overline{(i-\bar{i})^2} = \bar{i}^2 - \bar{i}^2 = \overline{i(i-1)} + \bar{i} - \bar{i}^2,$$

to znači da treba da odredimo samo veličinu  $\overline{i(i-1)}$ . Postupamo analogno rešenju zadatka 1.1:

$$\overline{i(i-1)} = \sum_{i=0}^{\infty} i(i-1) \frac{a^i}{i!} e^{-a} = a^2 e^{-a} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{a^{i-2}}{(i-2)!} = a^2 e^{-a} e^a = a^2$$

Na osnovu prethodnog sledi:

$$(\overline{t-i})^2 = a^2 + a - a^2 = a = \overline{i}.$$

Ovaj rezultat, da je disperzija slučajne veličine jednaka njenoj srednjoj vrednosti, karakterističan je za Puasonovu raspodelu.

b) Verovatnoća emisije bar jednog elektrona najlakše se nalazi preko verovatnoće komplementarnog događaja, tj. verovatnoće da ne bude emitovan nijedan elektron:

$$P(i=0) = e^{-a}.$$

Očigledno je da verovatnoća  $P(i \geq 1)$  da u jedinici vremena bude emitovan bar jedan elektron i  $P(i=0)$  moraju da zadovoljavaju relaciju (1.2) pa je zbog toga:

$$P(i > 1) = 1 - e^{-a}.$$

Verovatnoća emisije bilo kog broja elektrona  $i$ , pod uslovom  $i > \overline{i}$ , takođe se može izračunati preko verovatnoće komplementarnog događaja. Naime, tražimo verovatnoću  $P(i \leq \overline{i})$  da bude  $i \leq \overline{i}$  i koristimo relaciju (1.2):

$$P(i > \overline{i}) + P(i \leq \overline{i}) = 1,$$

a pošto je:

$$P(i \leq \overline{i}) = \sum_{i=0}^{[a]} \frac{a^i}{i!} e^{-a},$$

gde je  $[a]$  najveći ceo deo broja  $a$ , konačno dobijamo:

$$P(i > \overline{i}) = 1 - e^{-a} \sum_{i=0}^{[a]} \frac{a^i}{i!}.$$

1.4. Posmatraju se dve vrste čestica. Verovatnoća da data zapremina  $V$  sadrži  $j$  čestica prve vrste određena je Puasonovom raspodelom (1.9) sa karakterističnom konstantom  $a$ , a verovatnoća da sadrži  $k$  čestica druge vrste određena je takođe Puasonovom raspodelom ali sa drugom karakterističnom konstantom  $b$ . Pretpostavljajući da su brojevi čestica različite vrste u istoj zapremini nezavisni odrediti verovatnoću da data zapremina  $V$  sadrži ukupno  $n$  čestica.

R e š e n j e

Događaj  $A$  čiju verovatnoću tražimo, da zapremina  $V$  sadrži  $n$  čestica, može se realizovati jednim od događaja  $A_i$  ( $i=0, 1, 2, \dots, n$ ) koji se međusobno isključuju:

$$A = \sum_{i=0}^n A_i.$$

Ovde  $A_i$  označava događaj koji se sastoji u tome da  $V$  sadrži  $i$  čestica prve vrste i  $n-i$  čestica druge vrste. U tom slučaju možemo iskoristiti relaciju (1.5) za verovatnoću događaja  $A$ :

$$P(A) = \sum_{i=0}^n P(A_i).$$



Pošto broj molekula prve vrste  $i$  ne zavisi od broja molekula druge vrste  $n-i$  to znači da su odgovarajuće verovatnoće nezavisne pa pomoću formula (1.6) i (1.9) nalazimo:

$$P(A_i) = \frac{a^i e^{-a}}{i!} \cdot \frac{b^{n-i} e^{-b}}{(n-i)!} = \frac{a^i b^{n-i} e^{-(a+b)}}{i!(n-i)!}.$$

Na osnovu toga dobijamo:

$$P(A) = \sum_{i=0}^n P(A_i) = \frac{e^{-(a+b)}}{n!} \sum_{i=0}^n \frac{n!}{i!(n-i)!} a^i b^{n-i}.$$

Poslednja suma predstavlja upravo binomni obrazac u eksplicitnom obliku za slučaj  $(a+b)^n$ , tako da konačno nalazimo:

$$P(A) = \frac{(a+b)^n}{n!} e^{-(a+b)}.$$

1.5.) Posmatrati sledeće gustine verovatnoća slučajne veličine  $x$ :

a)  $f(x) = A e^{-\alpha x}$  ( $0 \leq x < +\infty$ ) (eksponencijalna raspodela),

b)  $f(x) = \begin{cases} A, & a \leq x \leq b \\ 0, & x < a, x > b \end{cases}$  (ravnomerna raspodela),

c)  $f(x) = A e^{-\alpha x^2}$  ( $-\infty < x < \infty$ ) (Gausova raspodela)

d)  $f(x) = A e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^4}$  ( $0 \leq x < \infty$ ) (Drajvštajnova raspodela (Druyvestein)).

Normirati funkcije  $f(x)$  a zatim odrediti srednju vrednost slučajne veličine  $\bar{x}$ , srednju vrednost kvadrata  $\overline{x^2}$  i disperziju.

### Rešenje

a) Da bi gustina verovatnoće bila normirana mora biti zadovoljen uslov (1.12):

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = A \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{A}{\alpha} = 1.$$

Prema tome eksponencijalna raspodela je normirana ako je  $A = \alpha$ . Dalje na osnovu definicije srednje vrednosti (1.14) nalazimo:

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x f(x) dx = \alpha \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha},$$

$$\overline{x^2} = \int_0^{\infty} x^2 f(x) dx = \alpha \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x} dx = \frac{2}{\alpha^2},$$

gde smo gornje integrale rešili metodom parcijalne integracije.

Na osnovu prethodnog jednostavno sledi disperzija slučajne veličine  $x$ :

$$D = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \frac{1}{\alpha^2}$$

Primećujemo da je tzv. relativna fluktuacija  $\delta = \sqrt{D}/\bar{x}$  jednaka jedinici.

b) Na potpuno analogan način kao pod a) nalazimo da  $A$  mora biti jednako  $1/(b-a)$  da bi ravnomerna raspodela bila normirana. Slično, za srednje vrednosti  $\bar{x}$  i  $\overline{x^2}$  i disperziju  $D$  dobija se  $\frac{1}{2}(b+a)$ ,  $\frac{1}{3}(b^2+a^2+b)$  i  $\frac{1}{12}(b-a)^2$  respektivno.

c) U slučaju Gausove raspodele koristimo poznati rezultat iz teorije nesopstvenih integrala:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (1.25)$$

(tzv. Puasonov integral) tako da će data gustina verovatnoće biti normalna ako se uzme da je:

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Srednja vrednost  $\bar{x}$  jednaka je nuli, što se vidi iz:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0,$$

kao integral sa simetričnim granicama od neparne funkcije. Srednju vrednost  $\overline{x^2}$  nalazimo metodom parcijalne integracije:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} x d(e^{-\alpha x^2}) = \frac{1}{2\alpha}.$$

Pošto je  $\bar{x} = 0$  onda je disperzija  $D$  jednaka  $\overline{x^2}$  na osnovu relacije  $D = \overline{x^2} - \bar{x}^2$ ,

d) Integral koji se pojavljuje u uslovu normiranja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = A \int_0^{\infty} e^{-(x/\alpha)^4} dx = 1,$$

smenom  $x = \alpha \xi^{1/4}$  svodimo na:

$$A \int_0^{\infty} e^{-\xi} \frac{\alpha}{4} \xi^{-3/4} d\xi = \frac{A\alpha}{4} \int_0^{\infty} \xi^{-3/4} e^{-\xi} d\xi = \frac{A\alpha}{4} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right),$$

gde smo iskoristili definiciju Ojlerove  $\Gamma$ -funkcije (Euler):

$$\Gamma(u) = \int_0^{\infty} t^{u-1} e^{-t} dt. \quad (1.26)$$

Na osnovu toga dobijamo  $A = 4 \left( \alpha \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \right)^{-1}$  i za normiranu gustinu verovatnoće imamo:

$$f(x) = \frac{4}{\alpha \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^4}$$

Istom smenom u odgovarajućim integralima nalazimo srednju vrednost:

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x \frac{4}{\alpha \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^4} dx = \frac{\alpha}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^{-1/2} d\xi = \alpha \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}$$

i srednju vrednost kvadrata slučajne veličine:

$$\bar{x}^2 = \frac{4}{\alpha \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^4} dx = \frac{\alpha^2}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^{-1/4} d\xi = \alpha^2 \frac{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}.$$

Sada možemo naći i disperziju:

$$D = \bar{x}^2 - \bar{x}^2 = \alpha^2 \left\{ \frac{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} - \frac{\Gamma^2\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{4}\right)} \right\},$$

odnosno:

$$D = \alpha^2 \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \Gamma^2\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{4}\right)}.$$

Na osnovu poznatih osobina gama-funkcije  $\Gamma(x+1) = x \Gamma(x)$  i  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ , gornji rezultati mogli bi se napisati i u donekle pogodnijem obliku, što prepuštamo čitaocu kao samostalnu vežbu.

1.6. Data je gustina verovatnoće  $f(x) = A(x) = Ax^n e^{-\alpha x^2}$ ,  $0 \leq x < +\infty$ , gde je  $\alpha = \text{const}$ , a  $n$  je ceo broj ( $n > 1$ ). a) Normirati funkciju  $f(x)$ . b) Ispitati da li je moguće da se odredi  $n$  tako da bude zadovoljena relacija:

$$\overline{\left(\frac{1}{x}\right)} = \overline{x^2} \overline{\left(\frac{1}{x^2}\right)}.$$

Rešenje.

a) Integral:

$$I = A \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$$

smenom  $\alpha x^2 = z$ , odnosno  $x = z^{1/2} \alpha^{-1/2}$ , svodimo na  $\Gamma$ -funkciju:

$$I = \frac{A}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{\infty} z^{\frac{n-1}{2}} e^{-z} dz = \frac{A}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right).$$

Prema tome, ako je:

$$A = \frac{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)},$$

onda je funkcija  $f(x)$  normirana, tj. uslov (1.12) je zadovoljen.

b) Koristeći normiranu funkciju raspodele i istu smenu  $x = \alpha^{-1/2} z^{1/2}$  kao pod a) nalazimo redom:

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x f(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)},$$

$$\overline{\left(\frac{1}{x}\right)} = \int_0^{\infty} \frac{1}{x} f(x) dx = \sqrt{\alpha} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)},$$

$$\overline{x^2} = \int_0^{\infty} x^2 f(x) dx = \frac{1}{\alpha} \frac{\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} = \frac{n+1}{2\alpha} \text{ i}$$

$$\overline{\left(\frac{1}{x^2}\right)} = \int_0^{\infty} \frac{1}{x^2} f(x) dx = \alpha \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} = \frac{2\alpha}{n-1},$$

gde smo u poslednja dva slučaja iskoristili poznatu relaciju  $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ , odnosno:

$$\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) = \frac{n+1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \text{ i}$$

$$\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \frac{n-1}{2} \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right).$$

Prema gornjim rezultatima formiramo proizvode:

$$\overline{x} \left(\frac{1}{x}\right) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \sqrt{\alpha} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} = \frac{n}{2} \frac{\Gamma^2\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{n+1}{2}\right)},$$

i:

$$\overline{x^2} \left(\frac{1}{x^2}\right) = \frac{n+1}{2\alpha} \frac{2\alpha}{n-1} = \frac{n+1}{n-1}.$$

Vidimo da su ovi proizvodi jednaki za takve vrednosti koje zadovoljavaju uslov:

$$\frac{n}{2} \frac{\Gamma^2\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{n+1}{2}\right)} = \frac{n+1}{n-1}.$$

Primećujemo da  $n$  ne može imati celobrojne vrednosti jer se u tom slučaju na levoj strani gornje jednačine uvek javlja transcendentan broj  $\pi$ , (na osnovu relacije  $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$  i s obzirom da je  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ ) dok je desna strana iste jednačine racionalan broj.

1.7. Data je gustina verovatnoće dve slučajne veličine  $x_1$  i  $x_2$  definisana relacijom:

$$f(x_1, x_2) = \begin{cases} Ax_1 x_2, & 0 \leq x_1 \leq a, 0 \leq x_2 \leq b \\ 0, & x_1 < 0, x_1 > a, x_2 < 0, x_2 > b. \end{cases}$$

Normirati funkciju  $f(x_1, x_2)$  i naći srednje vrednosti  $\overline{x_1}$ ,  $\overline{x_2}$ ,  $\overline{x_1^2}$ ,  $\overline{x_2^2}$  i  $\overline{x_1 x_2}$ . Kolika je verovatnoća da slučajni događaj na koji se ova gustina verovatnoće odnosi bude okarakterisan prvom promenljivom u intervalu između  $x_1$  i  $x_1 + dx_1$  pri proizvoljnoj vrednosti druge promenljive?

Rešenje

Slično uslovu (1.12), funkcija  $f(x_1, x_2)$  mora zadovoljavati uslov normiranja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 1$$

da bi imala smisao gustine verovatnoće za slučajne promenljive  $x_1$  i  $x_2$ . Na osnovu definicije funkcije  $f(x_1, x_2)$  u datom slučaju nalazimo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = A \int_0^a \int_0^b x_1 x_2 dx_1 dx_2 = A \frac{1}{2} a^2 \frac{1}{2} b^2.$$

Prema tome, ako se uzme da je  $A = 4/(a^2 b^2)$  funkcija  $f(x_1, x_2)$  će biti normirana.

Tražene srednje vrednosti nalazimo po definiciji:

$$\bar{x}_1 = \int_0^a \int_0^b x_1 f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \int_0^a \int_0^b x_1 \frac{4 x_1 x_2}{a^2 b^2} dx_1 dx_2 = \frac{2}{3} a,$$

$$\bar{x}_2 = \int_0^a \int_0^b x_2 f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \int_0^a \int_0^b x_2 \frac{4 x_1 x_2}{a^2 b^2} dx_1 dx_2 = \frac{2}{3} b,$$

$$\overline{x_1^2} = \int_0^a \int_0^b x_1^2 f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{1}{2} a^2,$$

$$\overline{x_2^2} = \int_0^a \int_0^b x_2^2 f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{1}{2} b^2,$$

$$\overline{x_1 x_2} = \int_0^a \int_0^b x_1 x_2 f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{4}{9} ab,$$

gde smo koristili normiranu funkciju  $f(x_1, x_2)$  i činjenicu da je ista funkcija jednaka nuli izvan intervala  $[0, a]$  i  $[0, b]$ .

Verovatnoća  $dw$  da slučajne veličine imaju vrednosti između  $x_1$  i  $x_1 + dx_1$ , odnosno između  $x_2$  i  $x_2 + dx_2$  određena je funkcijom  $f(x_1, x_2)$ :

$$dw = f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{4}{a^2 b^2} x_1 x_2 dx_1 dx_2,$$

a ako nas interesuje verovatnoća  $d\tilde{w}$  da samo prva slučajna veličina ima vrednost između  $x_1$  i  $x_1 + dx_1$  bez obzira na vrednost druge veličine onda treba integraliti  $dw$  po svim mogućim vrednostima  $x_2$ :

$$d\tilde{w} = \frac{4}{a^2 b^2} x_1 dx_1 \int_0^b x_2 dx_2 = \frac{2}{a^2} x_1 dx_1.$$

1.8. Gustina raspodele dveju slučajnih veličina  $x_1$  i  $x_2$  ima oblik:

$$f(x_1, x_2) = a \left( 1 + b_i \frac{\partial}{\partial x_i} + c_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \right) e^{-\alpha(x_1^2 + x_2^2)}$$

pri  $-\infty < x_1, x_2 < +\infty$ . Ovde su  $a$ ,  $b_i$ ,  $c_{ij}$  i  $\alpha$  neke konstante, a podrazumeva se sumiranje po indeksu koji se ponavlja. Normirati ovu funkciju i odrediti konstante  $b_i$  i  $c_{ij}$  pomoću srednjih vrednosti  $\bar{x}_i$  i  $\overline{x_i x_j}$ .

Rešenje

Uvedimo najpre oznaku  $F(x_1, x_2) = e^{-\alpha(x_1^2 + x_2^2)}$ , i normirajmo funkciju  $f(x_1, x_2)$ , tj. zahtevajmo da bude:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 &= a \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x_1, x_2) dx dx_2 + ab_i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_1 dx_2 + \\ &+ ac_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} dx_1 dx_2 = 1. \end{aligned}$$

Poslednja dva integrala jednaka su nuli, što se vidi posle izvršene parcijalne integracije. Dakle, dobijamo (koristeći formulu (1.25):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = a \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(x_1^2 + x_2^2)} dx_1 dx_2 = a \frac{\pi}{\alpha} = 1,$$

odnosno:

$$a = \frac{\alpha}{\pi}$$

Za izračunavanje srednjih vrednosti potrebni su nam integrali:

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k F(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 0,$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k \frac{\partial F}{\partial x_l} dx_1 dx_2 = \delta_{lk} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_l \frac{\partial F}{\partial x_l} dx_1 dx_2 = -\delta_{lk} \frac{\pi}{\alpha},$$

$$I_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} dx_1 dx_2,$$

gde je  $\delta_{ik} = 0$  za  $i \neq k$  i  $\delta_{ik} = 1$  za  $i = k$ . (Kronekerov simbol (Kronecker)). Na osnovu toga neposredno dobijamo:

$$\begin{aligned} \overline{x_k} &= \frac{\alpha}{\pi} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k F(x_1, x_2) dx_1 dx_2 + b_i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_1 dx_2 + \right. \\ &\left. + c_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} dx_1 dx_2 \right\} = \frac{\alpha}{\pi} \{I_1 + b_i I_2 + c_{ij} I_3\} = -b_k \end{aligned}$$

Slično, za izračunavanje srednjih vrednosti  $\overline{x_i x_j}$ , treba da znamo sledeće integrale:

$$\begin{aligned} K_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k x_l F dx_1 dx_2 = \delta_{kl} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{+\infty} x_1^2 e^{-\alpha(x_1^2 + x_2^2)} dx_1 = \\ &= \delta_{kl} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \delta_{kl} \frac{\pi}{2\alpha^2}, \end{aligned}$$

$$K_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k x_l \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_1 dx_2 = 0 \quad i$$

$$\begin{aligned} K_3 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k x_l \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} dx_1 dx_2 = \delta_{ik} \delta_{jl} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x_k x_l \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_l} dx_1 dx_2 = \\ &= \delta_{ik} \delta_{kl} (1 + \delta_{kl}) \frac{\pi}{\alpha}. \end{aligned}$$

U tom slučaju lako nalazimo da je:

$$\overline{x_k x_l} = \frac{\alpha}{\pi} \{K_1 + b_i K_2 + c_{ij} K_3\} = \delta_{kl} \frac{1}{2\alpha} + c_{kl} (1 + \delta_{kl}),$$

odnosno:

$$\overline{x_k x_l} = C_{kl} + \delta_{kl} \left( \frac{1}{2\alpha} + C_{kl} \right).$$

*1.9. Korelatorom, ili korelacijom, dveju slučajnih veličina  $x_i$  i  $x_j$  naziva se izraz  $\overline{(x_i - x_i)(x_j - x_j)}$  ako je  $i \neq j$  (za  $i = j$  isti izraz predstavlja disperziju  $i$ -te slučajne veličine). Za dve slučajne veličine kažemo da su nezavisne ako im je korelator jednak nuli. Naći korelatore u slučaju sledećih gustina verovatnoća:*



$$a) f(x_1, x_2) = \begin{cases} A x_1 x_2, & 0 \leq x_1 \leq a, \quad 0 \leq x_2 \leq b \\ 0, & x_1 < 0, \quad x_1 > a, \quad x_2 < 0, \quad x_2 > b, \end{cases}$$

$$b) f(x_1, x_2) = \begin{cases} A e^{-\alpha(x_1^n + x_2^n)}, & 0 \leq x_1, \quad x_2 < +\infty \\ 0, & -\infty < x_1, \quad x_2 < 0, \end{cases}$$

gde  $A$  predstavlja konstante koje treba odrediti iz uslova normiranja funkcija  $f(x_1, x_2)$ .

### Rešenje

Lako je uočiti da je:

$$\overline{(x_1 - \bar{x}_1)(x_2 - \bar{x}_2)} = \overline{x_1 x_2} - \bar{x}_1 \bar{x}_2$$

tako da se problem svodi na nalaženje srednjih vrednosti.

a) Primećujemo da smo u zadatku 1.7 datu funkciju uspešno da normiramo izabравši  $A = 4/(a^2 b^2)$ . U tom slučaju srednju vrednost  $\bar{x}_1$  nalazimo po definiciji:

$$\bar{x}_1 = \int_0^a \int_0^b \frac{4}{a^2 b^2} x_1^2 x_2 dx_1 dx_2 = \frac{4}{a^2 b^2} \frac{a^3}{3} \frac{b^2}{2} = \frac{2}{3} a,$$

a iz potpune sličnosti odgovarajućih formula zaključujemo da je:

$$\bar{x}_2 = \frac{2}{3} b.$$

Slično,  $\overline{x_1 x_2}$  nalazimo po definiciji:

$$\overline{x_1 x_2} = \int_0^a \int_0^b \frac{4}{a^2 b^2} x_1^2 x_2^2 dx_1 dx_2 = \frac{4}{a^2 b^2} \frac{a^3}{3} \frac{b^3}{3} = \frac{4}{9} ab,$$

i konačno na osnovu dobijenih rezultata određujemo korelator:

$$\overline{(x_1 - \bar{x}_1)(x_2 - \bar{x}_2)} = \frac{4}{9} ab - \frac{2}{3} a \frac{2}{3} b = 0.$$

Znači, za slučajne veličine  $x_1$  i  $x_2$  možemo da kažemo da su nezavisne.

b) Da bismo funkciju  $f(x_1, x_2)$  normirali moramo da izračunamo sledeći integral:

$$I = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} A e^{-\alpha x_1^n} e^{-\alpha x_2^n} dx_1 dx_2 = A \int_0^{\infty} e^{-\alpha x_1^n} dx_1 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x_2^n} dx_2,$$

što rešavamo smenom  $x_i = \left(\frac{\xi_i}{\alpha}\right)^{1/n}$ , ( $i=1,2$ ),

$$I = A \int_0^{\infty} (e^{-\xi_1}) \frac{\xi_1^{\frac{1-n}{n}}}{n \alpha^{1/n}} d\xi_1 \int_0^{\infty} (e^{-\xi_2}) \frac{\xi_2^{\frac{1-n}{n}}}{n \alpha^{1/n}} d\xi_2 = \frac{A}{n^2 \alpha^{2/n}} \Gamma^2\left(\frac{1}{n}\right).$$

Prema tome,  $A$  treba da bude jednako  $n^2 \alpha^{2/n} / \Gamma^2\left(\frac{1}{n}\right)$  da bi funkcija  $f(x_1, x_2)$  bila normalna.

Sa normiranom funkcijom  $f(x_1, x_2)$  nalazimo srednju vrednost:

$$\begin{aligned} \overline{x_1} &= \int_0^{\infty} \frac{n^2 \alpha^{2/n}}{\Gamma^2\left(\frac{1}{n}\right)} x_1 e^{-\alpha x_1^n} dx_1 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x_2^n} dx_2 = \\ &= \frac{n^2 \alpha^{2/n}}{\Gamma^2\left(\frac{1}{n}\right)} \int_0^{\infty} \frac{\xi_1^{1/n}}{\alpha^{1/n}} (e^{-\xi_1}) \frac{\xi_1^{\frac{1-n}{n}}}{n \alpha^{1/n}} d\xi_1 \int_0^{\infty} (e^{-\xi_2}) \frac{\xi_2^{\frac{1-n}{n}}}{n \alpha^{1/n}} d\xi_2 = \frac{1}{\alpha^{1/n}} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{n}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)}. \end{aligned}$$

Iz potpune sličnosti formula zaključujemo da mora biti:

$$\overline{x_1} = \overline{x_2} = \frac{1}{\alpha^{1/n}} \Gamma\left(\frac{2}{n}\right) / \Gamma\left(\frac{1}{n}\right),$$

što čitalac može samostalno da proveri.

Srednju vrednost  $\overline{x_1 x_2}$  nalazimo istim smenama kao u prethodnim integralima:

$$\overline{x_1 x_2} = \frac{n^2 \alpha^{2/n}}{\Gamma^2\left(\frac{1}{n}\right)} \int_0^{\infty} x_1 e^{-\alpha x_1^n} dx_1 \int_0^{\infty} x_2 e^{-\alpha x_2^n} dx_2 = \frac{1}{\alpha^{2/n}} \frac{\Gamma^2\left(\frac{2}{n}\right)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{n}\right)}.$$

Na osnovu dobijenih rezultata lako je proveriti da je traženi korelator i u ovom slučaju jednak nuli.

1.10. Klasični harmonijski oscilator osciluje sa frekvencijom  $\omega$ . Naći verovatnoću da pri slučajnom merenju njegovog položaja isti bude nađen između  $x$  i  $x + dx$ . Ispitati dobijenu gustinu verovatnoće, tj. izračunati srednje vrednosti  $x$ ,  $x^2$  i disperziju. Kolika je srednja vrednost brzine oscilatora duž trajektorije?

## R e š e n j e

Posmatrana čestica osciluje po zakonu:

$$x(t) = A \sin \omega t$$

Njen period oscilovanja je  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ . Za vreme  $T/2$  čestica jednom prođe kroz sve svoje položaje, tako da je tražena verovatnoća jednaka:

$$dw = \frac{dt}{\frac{T}{2}} = \frac{2 dt}{T},$$

gde je  $dt$  vreme koje čestica provede između  $x$  i  $x + dx$ .

Pošto je potrebno da  $d\omega$  izrazimo pomoću koordinate transformisćemo zakon kretanja:

$$t = \frac{1}{\omega} \arcsin \left( \frac{x}{A} \right),$$

i dalje:

$$dt = \frac{1}{\omega} \frac{dx}{\sqrt{A^2 - x^2}},$$

tako da dobijamo:

$$dw(x) = \frac{\frac{2}{\omega} \frac{dx}{\sqrt{A^2 - x^2}}}{\frac{2\pi}{\omega}} = \frac{1}{\pi} \frac{dx}{\sqrt{A^2 - x^2}},$$

Prema tome, tražena gustina verovatnoće je:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - x^2}}.$$

Lako se može proveriti da je funkcija  $f(x)$  pravilno normirana. Zaista:

$$\int_{-A}^A f(x) dx = \frac{1}{\pi} \int_{-A}^A \frac{dx}{\sqrt{A^2 - x^2}} = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{A d\xi}{A \sqrt{1 - \xi^2}} = \frac{1}{\pi} [\arcsin \xi]_{-1}^{+1} = 1,$$

gde je iskorišćena smena  $x = A \xi$ .

Srednju vrednost  $\bar{x}$  nalazimo po definiciji:

$$\bar{x} = \int_{-A}^A x f(x) dx = \frac{1}{\pi} \int_{-A}^A \frac{x dx}{\sqrt{A^2 - x^2}} = \frac{A}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{\xi d\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} = 0$$

i slično, uvodeći smenu  $\xi = \sin \theta$ .

$$\overline{x^2} = \int_{-A}^A x f(x) dx = \frac{A^2}{\pi} \int_{-1}^{+1} \frac{\xi^2 d\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} = \frac{A^2}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \theta \cos \theta d\theta}{\cos \theta} = \frac{A^2}{2},$$

tako da dobijamo za disperziju:

$$D = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = A^2/2.$$

Brzina je određena izrazom:

$$v = \frac{dx}{dt} = A \omega \cos \omega t = \omega \sqrt{A^2 - x^2},$$

pa se neposrednom integracijom nalazi i tražena srednja vrednost brzine duž trajektorije:

$$\bar{v} = \int_{-A}^A v f(x) dx = \int_{-A}^A \omega \sqrt{A^2 - x^2} \frac{dx}{\pi \sqrt{A^2 - x^2}} = \frac{2}{\pi} A \omega.$$

1.11. Materijalna tačka mase  $m$  pada bez početne brzine u konstantnom polju Zemljine teže, pri čemu se kretanje vrši u sredini čiji je otpor proporcionalan kvadratu brzine kretanja tačke, a konstanta proporcionalnosti je  $k^2 m$ . Posmatrati tačku posle pređenog puta  $h$ . Izračunati njenu srednju brzinu i brzinu usrednjenu po trajektoriji.

**R e š e n j e**

Diferencijalna jednačina kretanja materijalne tačke ima oblik:

$$m\ddot{x} = mg - k^2 m \dot{x}^2, \quad \left( \dot{x} \equiv \frac{dx}{dt} \right),$$

odnosno:

$$\ddot{x} = g - k^2 \dot{x}^2,$$

gde se pretpostavlja da je  $x$  osa orijentisana ka površini Zemlje.

Jednostavnom smenom  $\dot{x} = \dot{x} \frac{d\dot{x}}{dx}$  data diferencijalna jednačina pojednostavljuje se:

$$\dot{x} \frac{d\dot{x}}{dx} = g - k^2 \dot{x}^2 \frac{1}{2k^2},$$

tako da je:

$$dx = \frac{\dot{x} d\dot{x}}{g - k^2 \dot{x}^2} = \frac{2k^2 \dot{x} d\dot{x}}{g - k^2 \dot{x}^2} \frac{1}{2k^2},$$

a posle integraljenja nalazimo:

$$x + c = -\frac{1}{2k^2} \ln(g - k^2 \dot{x}^2).$$

Prema početnim uslovima  $\dot{x} = 0$  za  $x = 0$ , pa je

$$c = -\ln g / (2k^2),$$

što posle elementarnih transformacija dovodi do rezultata:

$$\dot{x} = \frac{\sqrt{g}}{k} \sqrt{1 - e^{-2k^2 x}}.$$

Da bismo našli srednju brzinu postupamo slično kao u prethodnom zadatku, 1.10. Tako srednju brzinu  $\bar{v}_t$  definišemo na sledeći način:

$$\bar{v}_t = \frac{\int v dt}{\int dt},$$

što na osnovu prethodnog rezultata možemo pisati u obliku:

$$\bar{v}_t = \frac{\int_0^h dx}{\int_0^h \frac{dx}{\dot{x}}} = h \left[ \int_0^h \frac{\sqrt{g}}{k} \sqrt{1 - e^{-2k^2 x}} dx \right]^{-1}.$$

Smenom  $1 - e^{-2k^2 x} = z^2$  svodimo poslednji integral na tablični slučaj:

$$\bar{v}_t = \frac{h\sqrt{g}}{k} \left[ \int_0^{\sqrt{1 - e^{-2k^2 h}}} \frac{z dz}{k^2 (1 - z) z} \right]^{-1} = kh\sqrt{g} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - e^{-2k^2 h}}}{1 - \sqrt{1 - e^{-2k^2 h}}} \right]^{-1}.$$

Brzinu usrednjenu po trajektoriji definišemo na sličan način:

$$\bar{v}_x = \frac{\int_0^h v dx}{\int_0^h dx},$$

tako da ponovo možemo da iskoristimo vezu između  $x$  i  $\dot{x}$ :

$$\bar{v}_x = \frac{1}{h} \int_0^h \frac{\sqrt{g}}{k} \sqrt{1 - e^{-2k^2 x}} dx,$$

i istu smenu  $z^2 = 1 - e^{-2k^2x}$  pa dobijamo:

$$\overline{v_x} = \frac{\sqrt{g}}{kh} \int_0^{\sqrt{1-e^{-2k^2h}}} \frac{z^2 dz}{k^2(1-z^2)} = \frac{\sqrt{g}}{k^3h} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sqrt{1-e^{-2k^2h}}}{1 - \sqrt{1-e^{-2k^2h}}} - \sqrt{1-e^{-2k^2h}} \right\}.$$

Primećujemo da srednja brzina  $\overline{v_t}$  nije jednaka brzini  $\overline{v_x}$  usrednjenoj po trajektoriji. Takođe zapažamo da smo pri određivanju  $\overline{v_t}$  koristili, prećutno, verovatnoću da čestica u datom trenutku  $t$  ima određenu brzinu, dok smo pri određivanju  $\overline{v_x}$  koristili verovatnoću da pri datoj koordinati čestica ima određenu brzinu. Čitaocu pepuštamo za samostalnu vežbu da po analogiji sa prethodnim zadatkom eksplicitno napiše pomenute verovatnoće i odgovarajuće gustine verovatnoća.

1.12. *Posmatrati skup materijalnih tačaka mase  $m$  koje padaju u konstantnom polju teže, krećući se brzinom u sredini čiji je otpor proporcionalan kvadratu brzine kretanja, sa koeficijentom proporcionalnosti  $k^2m$ . Pojedine materijalne tačke ovog skupa razlikuju se po početnim brzinama  $v_0$ ,  $0 \leq v_0 < +\infty$ . Ako su sve krenule u istom trenutku naći srednju brzinu ovog skupa posle vremena  $\tau$ .*

### R e š e n j e

Pošto materijalne tačke padaju sa različitim početnim brzinama onda je očigledno da će njihove brzine  $v(\tau)$  posle vremenskog interala  $\tau$  biti različite. Ako bi maksimalna početna brzina bila  $v_0$  onda bi bilo prirodno da se srednja brzina skupa  $\overline{v(\tau)}$  definiše na sledeći način:

$$\overline{v(\tau)} = \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} v(\tau) dv_0.$$

Međutim, pošto je  $v_0$  neograničeno, traženu srednju brzinu definisaćemo kao:

$$\overline{v(\tau)} = \lim_{v \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} v(\tau) dv_0 \right\}.$$

U ovim formulama pretpostavili smo da odnos  $dv_0/v_0$  određuje verovatnoću da materijalna tačka ima početnu brzinu između  $v_0$  i  $v_0 + dv_0$ .

Prema tome, potrebno je da prvo odredimo  $v$  kao funkciju vremena. Postupamo kao u prethodnom zadatku — diferencijalnu jednačinu kretanja za jednu tačku skupa:

$$m\ddot{x} = mg - k^2 m\dot{x}^2$$

prepisujemo u obliku:

$$\frac{d\dot{x}}{g - k^2 \dot{x}^2} = dt,$$

koji možemo da integralimo:

$$t + c = \int \frac{d\dot{x}}{g \left( 1 - \frac{k^2}{g} \dot{x}^2 \right)}$$

$$= \frac{\alpha}{g} \int \frac{d(\dot{x}/\alpha)}{1 - (\dot{x}/\alpha)} = \frac{\alpha}{2g} \ln \frac{1 + \dot{x}/\alpha}{1 - \dot{x}/\alpha}.$$

Kod drugog integrala uveli smo oznaku  $\alpha^2 = g/k^2$ , a iz rezultata se vidi da  $\alpha$  ima smisao granične brzine ( $\dot{x} \rightarrow \alpha$  pri  $t \rightarrow \infty$ ).

Konstantu  $c$  određujemo iz početnih uslova:

$$c = \frac{\alpha}{2g} \ln \frac{1 + v_0/\alpha}{1 - v_0/\alpha},$$

tako da nalazimo da je:

$$\frac{1 + \dot{x}/\alpha}{1 - \dot{x}/\alpha} = \frac{1 + v_0/\alpha}{1 - v_0/\alpha} e^{\frac{2gt}{\alpha}}.$$

Ako poslednji izraz rešimo eksplicitno po  $\dot{x}$  dobijamo:

$$\dot{x} = \alpha \frac{(1 + v_0/\alpha) e^{\frac{gt}{\alpha}} - (1 - v_0/\alpha) e^{-\frac{gt}{\alpha}}}{(1 + v_0/\alpha) e^{\frac{gt}{\alpha}} + (1 - v_0/\alpha) e^{-\frac{gt}{\alpha}}}.$$

Oдавde možemo da primetimo da ne postoji  $t$  za koje je  $\dot{x} = 0$ , tj. da se materijalna tačka neće zaustaviti usled otpora sredine. Pored toga, zaključujemo da će materijalna tačka sa početnom brzinom  $v_0$  posle zadanog vremena  $\tau$  imati brzinu:

$$v(\tau) = \alpha \frac{\operatorname{sh} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right) + \frac{v_0}{\alpha} \operatorname{ch} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right)}{\operatorname{ch} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right) + \frac{v_0}{\alpha} \operatorname{sh} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right)}.$$

Dakle, srednju brzinu po skupu možemo da odredimo po navedenoj definiciji:

$$\overline{v(\tau)} = \lim_{v_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} \dot{v}(\tau) \frac{dv_0}{v_0} = \lim_{v_0 \rightarrow \infty} \frac{\alpha^2}{v_0} \int_0^{v_0} \frac{\frac{v_0}{\alpha} + \operatorname{th} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right)}{\frac{v_0}{\alpha} + \operatorname{cth} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right)} \operatorname{cth} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right) d \left( \frac{v_0}{\alpha} \right)$$

$$= \lim_{v_0 \rightarrow \infty} \frac{\alpha^2}{v_0} \operatorname{cth} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right) \left[ \frac{v_0}{\alpha} + \left( \operatorname{th} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right) - \operatorname{cth} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right) \right) \ln \left( \frac{v_0}{\alpha} + \operatorname{cth} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right) \right) \right]$$

Granična vrednost drugog sabirka, poedljenog sa  $v_0$ , u srednjoj zagradi jednaka je nuli (pošto logaritamska funkcija sporije raste od linearne), tako da konačno dobijamo traženu srednju vrednost:

$$\overline{v(\tau)} = \alpha \operatorname{cth} \left( \frac{g\tau}{\alpha} \right).$$

Primećujemo, na osnovu poznatog ponašanja funkcije  $\operatorname{cth} x$  za velike vrednosti argumenta  $x$ , da će srednja brzina posle dužih vremenskih intervala biti konstantna, približno, i jednaka maksimalno mogućoj brzini  $\alpha$ .

1.13. Sistem se sastoji od  $n$  čestica od kojih se svaka može nalaziti sa istom verovatnoćom  $1/N$  u svakoj od  $N$  ćelija ( $N > n$ ). Naći verovatnoće a) da se u datih  $n$  ćelija nađe po jedna čestica i b) da se u nekih  $n$  ćelija nađe po jedna čestica. Razmatrati posebno sledeća tri slučaja: I. Kao podjednako verovatne smatraju se sve moguće raspodele koje se razlikuju ne samo brojem već i individualnošću čestica, a u svakoj ćeliji može da se nađe bilo koji broj čestica, od 0 do  $n$ . Ovaj slučaj odgovara tzv. Boltzmanovoj statistici (Boltzmann). II. Čestice se međusobno ne razlikuju, a u svakoj ćeliji može da stane od 0 do  $n$  čestica, što odgovara tzv. Boze-Ajnštajnovoj statistici (Bose-Einstein). III. Čestice se međusobno ne razlikuju, ali u svakoj ćeliji može biti jedna ili nijedna čestica. Ovo je slučaj tzv. Fermi-Dirakove statistike (Fermi-Dirac).

### Rešenje

I. Ukupan broj mogućih raspodela jednak je broju načina na koji  $n$  elemenata od ukupno  $N$  mogu biti izabrani i uređeni. Primećujemo da to, u stvari, odgovara varijacijama  $n$ -te klase od  $N$  elemenata, tako da traženi broj iznosi  $N^n$ . Pošto broj povoljnih raspodela u slučaju a) odgovara broju permutacija od  $n$  elemenata, tj.  $n!$ , tražena verovatnoća jednaka je:

$$P_a = n!/N^n.$$

Ako se zahteva da budu ispunjeni uslovi pod b) onda je broj povoljnih raspodela jednak:

$$\binom{N}{n} n! = \frac{N!}{(N-n)!},$$

a ovo je broj varijacija  $n$ -te klase od  $N$  elemenata bez ponavljanja. Prema tome nalazimo da je:

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

II. Broj mogućih raspodela jednak je broju načina na koji  $n$  elemenata može da se izabere od ukupno  $N$  elemenata, pri čemu svaki element može da se uzme bilo koji broj puta, što odgovara broju kombinacija sa ponavljanjem:

$$\frac{(N+n-1)!}{(N-1)! n!}$$



U situaciji pod a) broj povoljnih slučajeva sada je jednak jedinici, pa za traženu verovatnoću dobijamo

$$P_a = \frac{n!(N-1)!}{(N+n-1)!}$$

Međutim, pri uslovima pod b) broj povoljnih slučajeva jednak je broju načina na koji možemo izabrati bez ponavljanja  $n$  elemenata od ukupno  $N$  (kombinacije bez ponavljanja):

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!n!},$$

tako da nalazimo da je:

$$P_b = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{(N-1)!}{(N+n-1)!}.$$

III. Broj mogućih raspodela jednak je broju kombinacija bez ponavljanja:

$$\frac{N!}{(N-n)!n!},$$

a pošto je u slučaju pod a) broj povoljnih raspodela jednak jedinici to je:

$$P_a = n!(N-n)!/N!,$$

odnosno kako je u slučaju b) broj povoljnih raspodela jednak broju mogućih raspodela to je  $P_b = 1$ .

1.14. *Postoji približno 6500 zvezda koje se mogu videti golim okom. Ponekad dve zvezde izgledaju kao da su veoma blizu jedna drugoj, mada detaljna ispitivanja pokazuju da ne postoji nikakva fizička veza među njima. Takvi parovi nazivaju se optičkim dvojnim zvezdama. a) Pretpostavljajući da su zvezde slučajno raspoređene na nebeskoj sferi, izračunati verovatnoću pojave jedne dvojne zvezde sa rastojanjem među zvezdama koje nije veće od 1 lučnog minuta. b) Kolika je verovatnoća da se primete dve određene dvojne zvezde?*

### R e š e n j e

a) Dve zvezde, čija je ugaona razdvojenost  $\theta = 1'$ , leže u prostornom uglu:

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{\pi(h^2 + 2a^2)}{R^2} = \pi \left( 2 \frac{a^2}{R^2} + \frac{h^2}{R^2} \right) \approx \pi 2 \frac{a^2}{R^2} \\ &= \pi 2 \left( \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \approx \pi \theta^2 \approx 2,64 \cdot 10^{-7}, \end{aligned}$$

gde je  $h$  debljina odgovarajućeg sfernog odsečka,  $a$  je poluprečnik njegovog bazisa, a  $R$  poluprečnik sfere, odnosno približno rastojanje od Zemlje do zvezda (za koje, očigledno, pretpostavljamo da je veoma veliko).

Prema tome, verovatnoća da se neki par zvezda nalazi na lučnom rastojanju od 1 minuta, ili manje, jednaka je odnosu prostornog ugla  $\omega$  prema punom prostornom uglu  $4\pi$ :

$$p = \frac{\omega}{4\pi} \approx 2,1 \cdot 10^{-8}.$$

Ako je dvojna zvezda definisana kao izolovan par, tj. nije u sastavu nekog šireg skupa zvezda, onda je verovatnoća da neki poseban par zvezda formira dvojnju zvezdu jednaka

$$p(1-p)^{N-2},$$

gde je  $N=6500$ . Faktor  $(1-p)^{N-2}$  predstavlja verovatnoću da se ostale zvezde ne priključe uočenom paru. Međutim, ako se pod dvojnjom zvezdom podrazumevaju i oni parovi koji su delovi većih skupova onda je verovatnoća jednaka  $p$ . Pošto je u datom slučaju  $Np \ll 1$  za obe definicije dvojne zvezde verovatnoća je približno ista i iznosi  $p$ .

Iz skupa od  $N$  zvezda mogu se formirati  $N(N-1)/2$  različitih parova, pa je verovatnoća da se primeti jedna, bilo koja, dvojna zvezda jednaka:

$$\frac{N(N-1)}{2} p \approx \frac{N^2}{2} p \approx 0,45.$$

b) Verovatnoća da neke zvezde, na primer  $(\alpha\beta)$  i  $(\gamma\delta)$ , gde smo nizom  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$  »numerisali« zvezde, obrazuju dve posebne dvojne zvezde dok se ostale zvezde pojavljuju potpuno zasebno, jednaka je:

$$P_{22} = p^2 (1-p)(1-2p) \dots [1-(N-3)p].$$

Ovakav rezultat posledica je činjenice da ako »dodajemo«  $n$ -tu zvezdu nebeskom svodu, gde je  $n > 4$ , onde je  $1-(n-3)p$  deo nebeske sfere u kom ova zvezde može da se nađe bez pridruživanja zvezdama  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  ili nekoj od ostalih zvezda. Primećujemo da ako je  $(N-3)p \geq 1$  da je onda gornja verovatnoća jednaka nuli — u tom slučaju gustina zvezda je tako velika da ih je nemoguće »rasporediti« tako da budu formirane svega dve dvojne zvezde.

Ako je  $Np \ll 1$  dobija se interesantan rezultat. Uvedimo oznaku:

$$\Pi \equiv (1-p)(1-2p) \dots [1-(N-3)p],$$

tako da je:

$$\ln \Pi = \sum_{j=1}^{N-3} \ln(1-jp).$$

Pošto je  $jp \ll 1$  za svako  $j < N$  možemo prihvatiti sledeću aproksimaciju:

$$\ln(1-jp) \approx -jp,$$

posle čega nalazimo:

$$\ln \Pi \approx -p \sum_{j=1}^{N-3} j = -p \frac{(N-3)(N-2)}{2} \approx -\frac{pN^2}{2} \equiv -\lambda,$$

pa je  $\Pi^* = e^{-\lambda}$  u slučaju kada je  $N^3 p^2$  zanemarljivo mala veličina, što je prihvatljivo jer je stvarno  $N^3 p^2 \approx 1,2 \cdot 10^{-4}$ .

Možemo da odredimo i verovatnoću da se primete dve proizvoljne dvojne zvezde. Broj načina da se formiraju dva para iz skupa od  $N$  zvezda jednak je:

$$M = \binom{1}{2} \frac{N!}{2! 2! (N-4)!} \approx \frac{1}{2} \left( \frac{N^2}{2} \right)^2.$$

Prema tome, pomenuta verovatnoća jednaka je:

$$MP_{22} = \frac{1}{2} \left( \frac{N^2 p^2}{2} \right)^2 \Pi = \frac{1}{2} \lambda e^{-\lambda} = 0,063.$$

Zapažamo da ova verovatnoća odgovara slučaju Puasonove raspodele (1.9).

## 2. FENOMENOLOŠKA TERMODINAMIKA I MOLEKULARNO-KINETIČKA TEORIJA IDEALNOG GASA

Postoje dva različita prilaza u teorijskom formulisanju termodinamike, poznata kao *fenomenološka* i *statistička termodinamika*. Za fenomenološku termodinamiku je karakteristično da se, polazeći od principa termodinamike koji se uzimaju kao generalizacije eksperimenata, uspostavljaju *veze* između osobina ma kakvog makroskopskog fizičkog sistema nezavisno od njegove konkretne prirode. Tako, recimo, fenomenološka termodinamika je u stanju da utvrdi da je odnos izotermne i adijabatske kompresibilnosti ma koje supstance obavezno jednak odnosu specifičnih toplota na stalnom pritisku i pri stalnoj zapremini, bez obzira na to o kojoj se supstanci konkretno radi, ali ne omogućava da se izračuna koliki je taj odnos konkretno kod vodonika ili kod gvožđa. Izračunavanjem konkretnih vrednosti bavi se statistička termodinamika, u kojoj se za teorijsku osnovu uzima detaljnija molekularno-kinetička slika.

Rezonovanje u okvirima fenomenološke termodinamike zasnovano je na sledeća četiri osnovna pojma.

(a) *Termodinamički parametri*. Ovim nazivom se označavaju makroskopske veličine koje karakterišu dati fizički sistem u pogledu njegovog odnosa sa okolinom. Kod mnogih razmatranja je celishodno razlikovati *spoljne* i *unutrašnje* parametre sistema. Spoljni parametri određuju odnos sistema i okoline (tipičan primer je zapremina  $V$ ), i njih ćemo obeležavati sa  $a_1, a_2, \dots, a_k$ . Unutrašnji parametri, koje ćemo obeležavati sa  $b_1, b_2, \dots, b_m$ , informišu o stanju unutar sistema. Unutrašnji parametri su, na primer, temperatura, pritisak, unutrašnja energija (to je suma svih oblika energije pojedinih molekula sistema, mada se fenomenološka termodinamika nigde ne poziva na molekularno-kinetičku sliku strukture materije), koncentracija, itd. Postoje sistemi čiji se odnos sa okolinom može specificirati samo jednim spoljnim parametrom, i takvi sistemi se zovu *prosti sistemi*. Ukoliko je jedini spoljni parametar upravo zapremina  $V$ , takav prost sistem se obično naziva *termomehanički*. Najveći deo fenomenološke termodinamike se odnosi upravo na ovakve sisteme, što se može objasniti istorijskim razlozima. Ponekad je od interesa termodinamičke parametre podeliti na *ekstenzivne* i *intenzivne*. Ekstenzivni parametri zavise od mase sistema (kada bismo se pozvali na molekularno-kinetičku sliku strukture materije, mogli bismo takođe reći da ovi parametri zavise od broja molekula u sistemu), na primer, unutrašnja energija. Intenzivni parametri ne zavise od mase sistema i takvi su, na primer, pritisak i temperatura. Među termodinamičkim parametrima postoje i takvi koji *ne zavise od predistorije sistema*, tj. od načina na koji je dati sistem doveden u posmatrano stanje. Postojanje takvih parametara je eksperimentalno utvrđena činjenica i oni se zovu *funkcije stanja*.

(b) *Termodinamička ravnoteža*. Makroskopsko stanje će biti stanje termodinamičke ravnoteže samo ako su zadovoljeni određeni zahtevi. Na prvom mestu, termodinamički ravnotežno stanje je *stacionarno*, tj. osobine sistema (njegovi parametri) se ne menjaju sa vremenom ukoliko postoji termodinamička ravnoteža. Osim toga, sistemu je onda homogen i u njemu ne postoje nikakva stacionarna kretanja usled spoljnih uzroka. Za svaki fizički sistem i ma kakav skup vrednosti spoljnih parametara *postoji* stanje termodinamičke ravnoteže i *izolovan sistem spontano teži uspostavljanju termodinamički ravnotežnog stanja*. Ovo je tzv. *prvi postulat termodinamike*. Vreme potrebno da sistem pređe u termodinamički ravnotežno stanje pri fiksnim spoljnim parametrima se zove *vreme relaksacije*. U termodinamički ravnotežnom stanju, *svi unutrašnji parametri su jednoznačne funkcije spoljnih parametara i temperature*, što predstavlja *drugi postulat termodinamike*. Specijalno, drugi postulat mora važiti i za unutrašnju energiju. Dakle, u termodinamički ravnotežnom stanju unutrašnja energija mora zadovoljavati jednu vezu oblika:

$$U = U(T, a_1, a_2, \dots, a_k), \quad (2.1)$$

koja se zove *kalorička jednačina stanja* datog sistema. U fenomenološkoj termodinamici ova jednačina mora biti poznata (data), a u formalizmu statističke termodinamike se može izračunati. Napomenimo da kod većine sistema  $U \rightarrow \infty$  kad  $T \rightarrow \infty$ , mada postoje i takvi kod kojih unutrašnja energija ostaje konačna pri beskonačnom uvećavanju temperature (ovakvi sistemi se koriste, na primer, u laserima).

(c) *Kvazistacionarni procesi*. Za fenomenološku termodinamiku je svojstvena pretpostavka da se spoljni parametri mogu i menjati sa vremenom bez narušavanja termodinamičke ravnoteže u sistemu. To su takve promene koje sistem uspeva da »prati« i da, u skladu sa prvim postulatom, uvek stigne da uspostavi termodinamički ravnotežno stanje pre nego što se termodinamički parametri dalje promene. Osnovna karakteristika ovih procesa je njihova *reverzibilnost*, tj. okolnost da će pri promeni spoljnih parametara u suprotnom smeru sistem proći kroz isti niz termodinamički ravnotežnih stanja takođe u obrnutom redosledu. Da bi sistem mogao da »prati« promene svojih spoljašnjih termodinamičkih parametara, ove promene moraju u svakom slučaju biti dovoljno spore (karakteristična vremena mnogo veća od vremena relaksacije), usled čega se ovi procesi obično nazivaju *kvazistacionarni*. Sporost izmene spoljnih parametara je potrebna, ali ne i dovoljna, da bi proces koji se odigrava u sistemu bio reverzibilan. Na primer, dva tela različite temperature možemo razdvojiti manje ili više savršenom termoizolacionom pregradom i time proces izjednačavanja njihovih temperatura usporiti koliko god želimo. Međutim, proces izjednačavanja temperatura sigurno nije reverzibilan.

(d) *Rad i toplota*. Sistem može u opštem slučaju izmenjivati energiju sa okolinom. Ova izmena može biti praćena promenom spoljnih parametara, u kom slučaju se kaže da se izmena energije vrši u obliku *rada*, ili bez ove promene, u kom slučaju govorimo o *toploti*. Za sistem koji ne može uopšte izmenjivati energiju sa okolinom kažemo da je *izolovan*, a ukoliko ne može izmenjivati energiju samo u obliku toplote on je *adijabatski*. U fenomenološkoj termodinamici prvenstveni interes predstavljaju *reverzibilne* izmene energije. Ukoliko se spoljni parametri reverzibilno izmene sa vrednosti  $a_i$  na  $a_i + da_i$ , *rad koji sistem izvrši* se može prikazati u obliku:

$$\delta W = \sum_{i=1}^k A_i da_i, \quad (2.2)$$

gde oznaka  $\delta W$  treba da naglasi da ovaj elementarni rad *nije nužno totalni diferencijal* (za ovo bi bilo potrebno, kao što je poznato, da budu zadovoljene relacije  $\frac{\partial A_i}{\partial a_j} = \frac{\partial A_j}{\partial a_i}$  za svaki par indeksa  $i, j$ ). Drugim rečima, rad koji sistem izvrši pri prelasku iz termodinamički ravnotežnog stanja sa spoljnim parametrima  $a_1, a_2, \dots, a_k$ , kroz niz termodinamički ravnotežnih stanja, u termodinamički ravnotežno stanje sa spoljnim parametrima  $a_1 + da_1, a_2 + da_2, \dots, a_k + da_k$  zavisi od konkretnog načina na koji je ovaj prelaz izvršen (često kažemo da zavisi od *puta*). Veličine  $A_i$  igraju ulogu generalisanih sila, pošto se spoljni parametri mogu shvatiti kao generalisane koordinate sistema (u pogledu njegovog makroskopskog ponašanja). Na primer, za zapreminu  $V$  kao spoljašnji parametar, odgovarajuća generalisana sila je pritisak  $p$ , jer je  $p dV$  rad koji izvrši sistem pri reverzibilnoj promeni zapremine od  $V$  na  $V + dV$ . Uopšte, ove generalisane sile  $A_i$  su unutrašnji parametri sistema, te ako se proces vrši reverzibilno i sistem prolazi kroz niz termodinamički ravnotežnih stanja one su, na osnovu drugog postulata, funkcije temperature i spoljnih parametara. Dakle, za reverzibilne procese imamo:

$$A_i = A_i(T, a_1, a_2, \dots, a_k). \quad (2.3)$$

Veze ovog oblika nose naziv *termičke jednačine stanja* sistema. U fenomenološkoj termodinamici se one moraju smatrati poznatim (iz eksperimenta, na primer), isto kao i kalorička jednačina stanja (2.1). Ako se spoljašnji parametri sistema ne menjaju, razmena energije sa okolinom se vrši u obliku *toplote*. Elementarna količina toplote  $\delta Q$  koju sistem prima od spoljne sredine u reverzibilnom procesu se može prikazati u obliku analognom jednačini (2.2) kao:

$$\delta Q = T dS. \quad (2.4)$$

Ovde ulogu generalisane sile igra temperatura  $T$ , dok odgovarajuća generalisana koordinata  $S$  (entropija) nema, u fenomenološkoj termodinamici, neki očividniji smisao. U svakom slučaju  $S = S(T, a_1, a_2, \dots, a_k)$  je jedna funkcija stanja. Za adijabatski sistem je  $\delta Q = 0$ , pa možemo reći da su adijabatske reverzibilne promene istovremeno i *izentropijske*.

Nakon uvođenja ovih osnovnih pojmova, možemo napisati matematički izraz *principa termodinamike*:

$$T dS = dU + \sum_{i=1}^k A_i da_i. \quad (5.2)$$

Fizički smisao napisane jednakosti (ekvivalentnost toplote i mehaničkog rada i nemogućnost nekompensovanog pretvaranja celokupne količine toplote u mehanički rad) se detaljnije obrazlaže u kursu termodinamike, pa se ovde nećemo na tom pitanju zadržavati. Osnovna karakteristična crta fenomenološke termodinamike je u tome što se na osnovu relacije (2.5) i matematičkih osobina parcijalnih izvoda neprekidnih funkcija predviđaju veze između pojedinih osobina sistema, kao što je pomenuto u početku. Da bi se neko izračunavanje bazirano na fenomenološkoj termodinamici dovelo do kraja (do numeričkog rezultata koji se može proveriti eksperimentalno), moraju biti poznate jednačine stanja (2.1) i (2.3). Doduše, jednačina (2.5) predviđa postojanje izvesne veze između ovih jednačina stanja (vidi zadatak 2.18).

U okviru ove Zbirke zadataka najveća pažnja će biti poklonjena termomehaničkim sistemima. Termička i kalorička jednačina stanja jednog takvog sistema su oblika:

$$p = p(T, V), \quad U = U(T, V), \quad (2.6)$$

jer je zapremina  $V$  jedini spoljni parametar. Jednačina (2.5) za termomehanički sistem postaje:

$$T dS = dU + p dV. \quad (2.7)$$

Veza koja mora postojati između jednačina stanja (2.6) se može dobiti ako se uzme u obzir da je i entropija funkcija temperature i zapremine,  $S = S(T, V)$ , pa se na osnovu formule za totalni diferencijal napiše:

$$T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV,$$

odakle se, uzimajući u obzir da su parametri  $V$  i  $T$  nezavisni tako da gornja jednačina implicira jednakost izraza uz  $dV$  i  $dT$  ponaosob, dobija:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Diferenciranjem prve od napisanih relacija po  $V$ , a druge po  $T$  dobićemo dve jednačine sa jednakim levim stranama. Izjednačimo li, stoga, desne strane i izvršimo neznatna uprošćenja, naći ćemo:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (2.9)$$

što predstavlja traženu vezu između termičke i kaloričke jednačine stanja jednog termomehaničkog sistema. Kao što se vidi, ova veza je neholonomna (tj. ne povezuje direktno  $U$  i  $p$  već njihove izvode, i to u obliku neintegrabilne kombinacije). U gornjim relacijama je, u saglasnosti sa uobičajenom praksom fenomenološke termodinamike, kod svakog parcijalnog izvoda naznačeno i koja veličina je pri obrazovanju izvoda bila držana fiksnom.

Osim unutrašnje energije  $U = U(T, V)$ , pritiska  $p = p(T, V)$  i entropije  $S = S(T, V)$ , u fenomenološkoj termodinamici termomehaničkog sistema operiše se i sa nizom drugih funkcija stanja, koje su od interesa u ovoj ili onoj situaciji. Kao najvažnije, pomenućemo slobodnu energiju  $F$ , Gibsov termodinamički potencijal (Gibbs)  $G$  i entalpiju  $H$ . Ove veličine su definisane izrazom:

$$F = U - TS, \quad (2.10)$$

$$G = U - TS + pV, \quad (2.11)$$

$$H = U + pV, \quad (2.22)$$

i često se koriste i u složenijim situacijama, a ne isključivo kod termomehaničkih sistema. Koristeći se relacijom (2.7) možemo lako proveriti da kod termomehaničkih sistema za uvedene veličine važi:

$$dF = -SdT - pdV, \quad (2.13)$$

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (2.14)$$

$$dH = TdS + Vdp. \quad (2.15)$$

Oдавде se lakše može sagledati fizički smisao posmatranih veličina. Iz jednačine (2.14), na primer, vidimo da je  $G$  funkcija stanja koja kod termomehaničkog sistema ostaje konstantna pri reverzibilnim izobarno-izotermnim procesima (takvi su, na primer, fazni prelazi: topljenje, isparavanje i sl.). O ovim pitanjima se takođe detaljnije govori u udžbenicima termodinamike.

Od ostalih funkcija stanja, važno mesto u fenomenološkoj termodinamici termomehaničkog sistema zauzima *toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini*:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (2.16)$$

i *toplotni kapacitet pri konstantnom pritisku*:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (2.17)$$

Često se ove veličine, mada ne sasvim ispravno, zovu *specifične toplote*, iako bi taj termin odgovarao samo slučaju kad je masa sistema jedan kilogram ili jedan kilogram-mol. Na osnovu relacija (2.7) — (2.17) možemo za ove veličine takođe pisati :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.18)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.19)$$

Pri mnogim razmatranjima je celishodno uvesti odnos  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  (tzv. *Poasonov broj*, Poisson) i razliku  $C_p - C_V$ . Za ovu razliku se u udžbenicima termodinamike navodi veći broj izraza, od kojih je najvažniji:

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.20)$$

Spisak termodinamičkih funkcija sa kojima se obično operiše u fenomenološkoj termodinamici termomehaničkog sistema završićemo navođenjem sledećih šest karakterističnih koeficijenata. Na prvom mestu, to su *koeficijenti izobarnog adijabatskog termičkog širenja*, definisani relacijama:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad (2.21)$$



zatim koeficijenti izotermne i adijabatske kompresibilnosti:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \quad (2.22)$$

i, najzad, izohorni i adijabatski termički koeficijenti pritiska:

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \beta_S = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S. \quad (2.23)$$

U okviru fenomenološke termodinamike između ovih veličina se uspostavljaju veze koje su čisto matematička posledica jednačina stanja (2.6). Umesto veličina (2.22) ponekad su podesnije njihove recipročne vrednosti,  $\epsilon_T = \frac{1}{\kappa_T}$  i  $\epsilon_S = \frac{1}{\kappa_S}$ , koje se zovu *izotermni i adijabatski moduli elastičnosti*. Sa veličinama (2.23) stoje u vezi i tzv. *koeficijenti reverzibilnog i ireverzibilnog Džul-Tomsonovog (Joule, Thomson) efekta*:

$$\mu_S = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S, \quad \mu_H = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \quad (2.24)$$

koji se mogu srazmerno jednostavno meriti eksperimentalno, a takođe i dovesti u vezu sa termičkom jednačinom stanja.

Za izvođenje svojih rezultata, fenomenološka termodinamika koristi dva metoda: *metod ciklusa* i *metod termodinamičkih potencijala*. Osnovna ideja prvog od ovih metoda je u tome da ako se na posmatranom sistemu reverzibilno izvrši niz transformacija tako da se završno stanje poklapa sa početnim, sve funkcije stanja se moraју (po samom svom smislu) vratiti na svoje prvobitne vrednosti. Uspešnost ovog metoda zavisi u velikoj meri od srećnog izbora ciklusa transformacija, i ne postoje nikakva pravila koja bi sugerirala ovaj izbor u konkretnom problemu. Pod *termodinamičkim potencijalima* podrazumevamo obično veličine (2.10) — (2.12), ali izražene u funkciji specifičnih promenljivih i to onih čiji diferencijali stoje na desnim stranama jednačina (2.13) — (2.15). Dakle, termodinamički potencijali u jednom termomehničkom sistemu su  $F(T, V)$ ,  $G(T, p)$  i  $H(S, p)$ . Ovima treba dodati, u skladu sa (2.7), i  $U(S, V)$ . Ako je jedna od navednih funkcija stanja poznata, u zavisnosti od naznačenih parametara, sve ostale termodinamičke funkcije sistema dobijamo samo algebarskim operacijama i diferenciranjem. Ovaj postupak ćemo ilustrovati posebno važnim primerom termodinamičkog potencijala  $F(T, V)$ . Kao što se vidi iz jednačine (2.13), imamo:

$$S = -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (2.25)$$

(druga od navedenih relacija daje neposredno pritisak sistema u funkciji temperature i zapremine, dakle termičku jednačinu stanja). Unutrašnju energiju dobijamo iz (2.10):

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V \quad (2.26)$$

(to je, onda, kalorička jednačina stanja). Nakon ovoga, nalaženje ostalih veličina od interesa ne predstavlja više nikakvu teškoću. Pošto je  $F(T, V)$  funkcija stanja, iz relacija (2.25) se daljim diferenciranjem nalazi i odnos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.27)$$

(jedna od četiri tzv. Maksvelove jednačine). Slično se postupa i sa ostalim potencijalima.

Pri izračunavanjima termodinamičkih relacija od koristi je simbolička jednačina:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, x)}, \quad (2.28)$$

koja parcijalne izvode dovodi u vezu sa jakobijanima, čije se jednostavne osobine mogu primeniti za brzo dobijanje rezultata. Kao što je poznato, sa jakobijanima se može u velikoj meri računati kao sa običnim razlomcima. Jednačina (2.7) omogućava da se nađe sledeći fundamentalan rezultat:

$$\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1, \quad (2.29)$$

pomoću koga se mnoge relacije fenomenološke termodinamike termomehaničkih sistema dobijaju bez teškoća.

Mnogi pojmovi fenomenološke termodinamike dobijaju svoj pravi smisao tek u okviru statističke fizike. Zbog toga se čak i u elementarnijim udžbenicima termodinamike izlažu osnovne ideje molekularno-kinetičke teorije materije. U ovom poglavlju Zbirke je stoga uključen izvestan broj zadataka koji treba da ilustruju molekularno-kinetičku teoriju idealnog gasa. Osnovnu informaciju o ovom fizičkom sistemu pruža funkcija raspodele molekula po brzinama  $f(v_x, v_y, v_z)$ . Njen fizički smisao je u tome da izraz  $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$  daje broj molekula po jedinici zapremine čije komponente brzine termalnog kretanja leže između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  i  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  i  $v_z + dv_z$ . Dakle, sa matematičkog stanovišta ova funkcija predstavlja gustinu verovatnoće (a ne funkciju raspodele u smislu teorije verovatnoće), ali ćemo mi u daljem tekstu upotrebljavati izraz »funkcija raspodele« koji se istorijski ukorenio. Maksvel je na osnovu jednog čisto probablističkog tretiranja molekularnog kretanja u gasu zaključio da ova funkcija raspodele po brzinama u stanju termodinamičke ravnoteže mora imati karakter jedne Gausove raspodele. Konkretni oblik je:

$$f(v_x, v_y, v_z) = n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}, \quad (2.30)$$

gde je  $n$  ukupan broj molekula po jedinici zapremine. Koristeći današnje oznake, Maksvelovo rezonovanje bi se moglo rezimirati ovako. U stanju termodinamičke ravnoteže, raspodela po brzinama mora biti izotropna, usled čega gustina verovatnoće da molekul ima brzinu  $v_x$  mora biti oblika  $f(v_x^2)$ , tako da ne zavisi od znaka

ove komponente brzine. Slično je i za  $f(v_y^2)$  i  $f(v_z^2)$ . S druge strane, događaji da molekul ima istovremeno komponente brzine  $v_x$ ,  $v_y$  i  $v_z$  su u stanju termodinamičke ravnoteže nezavisni, tako da možemo pisati:

$$f(v^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2).$$

Logaritmovanjem i diferenciranjem ove relacije nalazimo da tražena funkcija mora biti oblika  $f(v^2) = A e^{-\beta v^2}$ . Koeficijente  $A$  i  $\beta$  određujemo, zatim, iz uslova da je ukupan broj molekula po jedinici zapremine poznat, kao i temperatura sistema.

2.1. Polazeći od jednačine (2.7) proveriti relaciju (2.29) i iskoristiti je za dobijanje Maksvelovih termodinamičkih jednačina.

### Rešenje

Neka su  $x$  i  $y$  ma kakva dva parametra termomehaničkog sistema. Jednačina (2.7) se može pisati u obliku:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x dy \right] - p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x dy \right]$$

i, ako su posmatrani parametri nezavisni, daje:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y &= T \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y - p \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x &= T \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x - p \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x. \end{aligned} \tag{2.31}$$

Diferenciranjem prve od ovih relacija po  $y$ , a druge po  $x$  dobijamo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} &= \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y + T \frac{\partial^2 S}{\partial y \partial x} - \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y - p \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x}, \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} &= \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x + T \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} - \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x - p \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}. \end{aligned}$$

Izjednačavanjem desnih strana i neznatnim sređivanjem odavde izlazi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_y.$$

Nađeni rezultat možemo napisati u obliku jakobijana:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(x, y)}, \tag{2.32}$$

odakle se neposredno dobija relacija (2.29), ukoliko se iskoriste osobine jakobijana.

Maksvelove termodinamičke jednačine se dobijaju iz gornje formule, ukoliko se za  $x$  uzme  $T$  ili  $S$ , a za  $y$  uzme  $V$  ili  $p$ , i ima u vidu (2.28). Konkretno za  $x=S$  i  $y=V$  jednačina (2.32) daje:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(S, V)}, \quad \text{odn.} \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)},$$

ili, u standardnoj notaciji fenomenološke termodinamike:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (2.33)$$

Slično tome, za  $x=S$  i  $y=p$  dobijamo:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(S, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(S, p)}, \quad \text{tj.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (2.34)$$

a za  $x=T$  i  $y=p$  izlazi:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}, \quad \text{tj.} \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.35)$$

dok se za  $x=T$  i  $y=V$  nalazi:

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, V)}, \quad \text{odn.} \quad -\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = -\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)},$$

ili, definitivno:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.36)$$

Relacije (2.33) — (2.36) su poznate *Maksvelove termodinamičke jednačine*. One se obično izvode na nešto drukčiji način u standardnim kursovima termodinamike. Relacija (2.36), na primer, može se dobiti i iz relacije za slobodnu energiju (2.13). Zaista, iz te relacije čitamo da je:

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

pa diferenciranjem prve od ovih formula po zapremini, a druge po temperaturi odmah dobijamo pomenutu relaciju. I ostale tri Maksvelove termodinamičke jednačine se analogno dobijaju iz izraza za totalni diferencijal unutrašnje energije, entalpije i Gibsovog termodinamičkog potencijala.

2.2. Za neko čvrsto telo eksperimentalno je utvrđeno da u oblasti pritiska  $p_1 \leq p \leq p_2$  njegov koeficijent izobarnog termičkog širenja ispoljava sledeći tip zavisnosti:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} (a + bp + cp^2),$$

gde su  $a$ ,  $b$  i  $c$  konstante. Za koliko će se promeniti entropija ovog tela pri izotermnom sabijanju od  $p_1$  do  $p_2$ ?

## Rešenje

Tražena promena entropije se može napisati u obliku sledećeg integrala:

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} dS = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Pri pisanju ovih jednakosti uzeta je u obzir činjenica da se pri posmatranom procesu menja pritisak, a temperatura ostaje konstantna i iskorišćena je Maksvelova termodinamička jednačina (2.35). Integrand poslednjeg izraza je dat uslovima zadatka, tako da dalje imamo:

$$\begin{aligned} \Delta S &= - \int_{p_1}^{p_2} (a + bp + cp^2) dp = - \\ &= - \left[ a(p_2 - p_1) + \frac{1}{2} b(p_2^2 - p_1^2) + \frac{1}{3} c(p_2^3 - p_1^3) \right]. \end{aligned}$$

2.3. Koristeći se osobinama jakobijana (2.28), uspostaviti vezu između veličina  $\alpha_p$ ,  $\kappa_T$  i  $\beta_V$  definisanih relacijama (2.21) — (2.23).

## Rešenje

Na osnovu definicionih relacija, navedenih u formulaciji zadatka, možemo pisati:

$$\begin{aligned} \alpha_p &= - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}, \\ \kappa_T &= - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, p)}, \\ \beta_V &= \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)}. \end{aligned}$$

Iz prvih dveju relacija sledi:

$$\frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \frac{\frac{1}{V} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}}{\frac{1}{V} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, p)}} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)},$$

uzimajući u obzir da se sa jakobijanima može računati kao sa običnim razlomcima. Poređenjem sa trećom relacijom, dobijamo definitivno:

$$\frac{\alpha_p}{\kappa_T} = p \beta_V. \quad (2.37)$$

2.4. Koeficijent izobarnog termičkog širenja  $\alpha_p$  za vodu je negativan pri temperaturama  $0^\circ \text{C} \leq t \leq 4^\circ \text{C}$ . Pokazati da će u tom intervalu temperatura reverzibilno adijabatsko sabijanje vode imati za posledicu njeno hlađenje a ne zagrevanje

### R e š e n j e

Podimo od jednačine (2.7) iz uvodnog dela, i uzmimo temperaturu i zapreminu za dva nezavisna parametra. Imaćemo:

$$\begin{aligned} T dS &= dU + p dV = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV = \\ &= C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV; \end{aligned}$$

u poslednjoj jednakosti su iskorišćene relacije (2.18) i (2.9). Pošto je, dalje:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p \beta_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T},$$

možemo pisati:

$$T dS = C_V dT + T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dV.$$

Za adijabatski reverzibilni proces je  $dS=0$ , pa se nađena jednačina prepisuje dalje kao:

$$dT = -\frac{\alpha_p T}{C_V \kappa_T} dV \quad (\text{za } dS=0). \quad (2.38)$$

Ukoliko je za neku supstancu  $\alpha_p < 0$ , proces sabijanja ( $dV < 0$ ) je praćen hlađenjem, jer će onda biti  $dT < 0$ .

2.5. Pokazati da se razlika specifičnih toplota  $C_p - C_V$  može dovesti u vezu sa koeficijentima  $\alpha_p$  i  $\kappa_T$ .

### R e š e n j e

Prepisaćemo relaciju (2.20) u obliku:

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

i iskoristićemo već nađenu vezu (2.37) da definitivno napišemo:

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}. \quad (2.39)$$

Ova formula je poznata kao *Grinajzenov zakon* (Grüneisen). Zapazimo da ovaj zakon pokazuje da će posmatrana razlika specifičnih toplota biti pozitivna samo ako je koeficijent  $\kappa_T$  izotermne kompresibilnosti pozitivan. Utvrditi da li je zaista  $\kappa_T > 0$  kod svih supstanci nije moguće u okvirima fenomenološke termodinamike, ali se može dokazati u statističkoj termodinamici.

2.6. Pokazati da se adijabataski koeficijenti  $\alpha_S$ ,  $\kappa_S$  i  $\beta_S$  mogu izraziti pomoću  $\alpha_p$ ,  $\kappa_T$  i  $\beta_V$  i Poasonovog broja  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ .

### R e š e n j e

Polazeći od jednačina (2.16) i (2.17), transformišimo najpre izraze za specifične toplote:

$$\begin{aligned} C_p &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, p)} \cdot \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = \\ &= T \frac{\partial(p, S)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \\ C_V &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, T)} \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, p)} \cdot \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, V)} = \\ &= -T \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V; \end{aligned}$$

napisane relacije se zasnivaju na osobinama jakobijana i na jednačini (2.32). Odavde se za Poasonov broj dobija:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{C_p}{C_V} = - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} = - \frac{\frac{\partial(p, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)}} = \\ &= \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} \cdot \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \end{aligned}$$

tako da se za koeficijent adijabatskog termičkog širenja nalazi jednostavan odnos:

$$\kappa_S = \frac{1}{\gamma} \kappa_T. \quad (2.40)$$

Gore nađene relacije za  $C_p$  i  $C_V$  se, na osnovu (2.21) i (2.23), mogu pisati i u obliku:

$$\begin{aligned} C_p &= T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = TV \alpha_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = TV p \alpha_p \beta_S, \\ C_V &= -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -Tp \beta_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -Tp V \alpha_S \beta_V, \end{aligned}$$

odakle se nalazi:

$$\beta_S = \frac{C_p}{pVT \alpha_p},$$

$$\alpha_S = -\frac{C_v}{pVT \beta_v}.$$

Ako jednačinu (2.39) iz prethodnog zadatka izrazimo pomoću Poasonovog broja i napišemo:

$$C_p - C_v = C_p - \frac{1}{\gamma} C_p = \frac{VT \alpha_p^2}{\kappa_T}, \quad C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{VT \alpha_p^2}{\kappa_T},$$

ili:

$$C_p - C_v = \gamma C_v - C_v = \frac{VT \alpha_p^2}{\kappa_T}, \quad C_v = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{VT \alpha_p^2}{\kappa_T},$$

lako nalazimo definitivno:

$$\beta_S = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{\alpha_p}{p \kappa_T}, \quad (2.41)$$

$$\alpha_S = -\frac{1}{\gamma - 1} \frac{\alpha_p^2}{p \beta_v \kappa_T} = -\frac{1}{\gamma - 1} \alpha_p; \quad (2.42)$$

pri pisanju poslednje jednakosti bila je iskorišćena i relacija (2.37).

2.7. *Ako termička jednačina stanja nekog termomehantičkog sistema ima oblik  $p = Tf(V)$ , gde je  $f$  ma kakva funkcija, unutrašnja enregija sistema ne zavisi od njegove zapremine, već samo od temperature. Dokazati:*

### R e š e n j e

Veza (2.9) između termičke i kaloričke jednačine stanja kod termomehantičkog sistema u ovom slučaju daje neposredno traženi rezultat:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = Tf(V) - p = 0.$$

Unutrašnja energija takvog sistema ne zavisi, dakle, od zapremine. Pošto je sistem termomehantički, unutrašnja energija može zavisiti samo od temperature. Napomenimo da idealan gas sa jednačinom stanja  $pV = \nu RT$  ( $\nu$  označava broj molova) ili  $p = \frac{\nu R}{V} T$  ima upravo osobinu koja se ovde posmatra. Nezavisnost unutrašnje energije idealnog gasa od njegove zapremine se obično naziva *Džulov zakon*.

2.8. *Idealni gas sa termičkom i kaloričkom jednačinom stanja oblika  $pV = \nu RT$  i  $U = \frac{3}{2} \nu RT$  ( $\nu$  je broj molova, a  $R$  je univerzalna gasna konstanta) prevodi se reverzibilno iz stanja 1 u stanje 2 na tri različita načina, prikazana grafički u  $(V, p)$ -dijagramu na slici 2.1. Naći u sva tri slučaja rad koji je sistem izvršio, toplotu koju je sistem primio i promenu unutrašnje energije.*

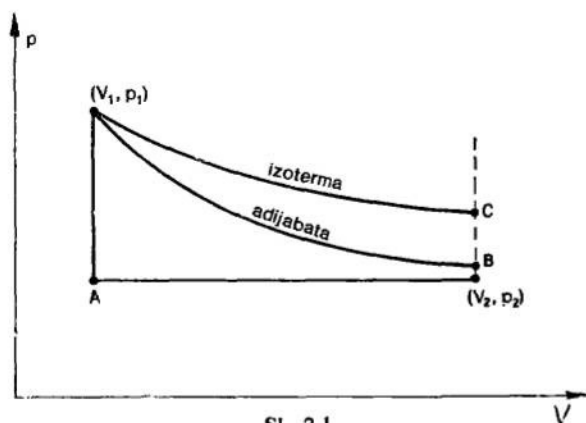


## R e š e n j e

Kao što se sa slike 2.1. vidi, u prvom slučaju se posmatrani idealni gas najpre izohorno (pri konstantnoj zapremini) hladi, tako da njegov pritisak opada sa vrednosti  $p_1$  (pritisak u stanju 1) na  $p_2$  (pritisak u stanju 2), a zatim se izobarno zagreva, pri čemu mu se zapremina povećava sa  $V_1$  na  $V_2$ . Izvršeni rad sistema se dobija iz:

$$W^{(1)} = \int_1^2 p dV = p_2 (V_2 - V_1).$$

U drugom slučaju se gas najpre adijabatski širi do nekog stanja, prikazanog tačkom  $B$  na slici, u kome je njegova zapremina ista kao u stanju 2. Nakon toga se gas još izohorno ohladi do krajnjeg stanja. Kao i u prvom slučaju, na izohornoj etapi procesa gas po definiciji ne vrši rad (jer mu je zapremina konstantna), tako da je izvršeni rad jednak radu na adijabatskoj etapi:



Sl. 2.1

$$W^{(2)} = \int_1^B p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Pri izvođenju ovog rezultata bila je uzeta u obzir činjenica da kod idealnog gasa jednačina adijabate ima oblik  $pV^\gamma = \text{const}$ , a konstanta se može naći koristeći okolnost da se tačka  $(V_1, p_1)$  nalazi na zadanoj adijabati. Dakle,  $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$  i odavde  $p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma}$ , što je i bilo uvršteno u gornji integral, čija je dalja integracija

elementarna, te je naveden samo krajnji rezultat. U trećem slučaju se gas širi izotermno do stanja prikazanog tačkom  $C$  na slici, a nakon toga se izohorno hladi (i u tom delu procesa ne vrši rad). Ukupan izvršeni rad biće:

$$W^{(3)} = \int_1^C p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT_1}{V} dV = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Unutrašnja energija ma kog sistema je funkcija stanja. Promena unutrašnje energije u posmatranom slučaju, stoga, iznosi:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \frac{3}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1).$$

Na osnovu jednačine (2.7) onda nalazimo primljenu toplotu u sva tri procesa kao sumu  $\Delta Q = \Delta U + W$ .

2.9. Proveriti tačnost jednačine:

$$C_p - C_V = T \frac{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T},$$

ako je  $F$  slobodna energija sistema, a  $T$  njegova apsolutna temperatura.

R e š e n j e

Polazeći od osnovne jednačine za razliku specifičnih toplota (2.20) i izražavajući pritisak pomoću (2.25), nalazimo:

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Radi transformisanja preostalog parcijalnog izvoda, koristimo osobine jakobijana:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(V, T)} \cdot \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, p)} = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \\ &= - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = - \frac{\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}. \end{aligned}$$

Uvrstimo li nađeni rezultat u jednačinu za  $C_p - C_V$ , dobijamo:

$$C_p - C_V = T \frac{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)^2}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}, \quad (2.43)$$

što je i trebalo dokazati.

2.10. Naći razliku molarnih specifičnih toplota  $C_p - C_v$  za gas koji se pokorava jednoj od navedenih jednačina stanja:

a)  $pV = RT$ ,

b)  $\left(p + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT$ ,

c)  $p(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RTV}}$ .

Jednačine stanja se odnose na jedan mol, i  $a$ ,  $b$ ,  $n$  i  $R$  su konstante.

### R e š e n j e

Polazimo ponovo od jednačine (2.20), jer ona povezuje traženu razliku specifičnih toplota sa izvodima koji se mogu izračunati na osnovu poznavanja termičke jednačine stanja.

a) Ako je  $pV = RT$  (idealni gas), lako nalazimo:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right)\right]_V = \frac{R}{V},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{p}\right)\right]_p = \frac{R}{p},$$

a odavde definitivno:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R^2 T}{pV} = R. \quad (2.44)$$

b) U slučaju kad je jednačina stanja  $\left(p + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT$  (ovo je uopšteni slučaj, koji se za  $n=2$  svodi na Van der Valsovu jednačinu stanja, a za  $n = \frac{5}{2}$  na tzv. Diteričijevu jednačinu stanja) imamo slično:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n}\right)\right]_V = \frac{R}{V-b}.$$

Nalaženje  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  u ovom slučaju nije tako neposredno kao u prethodnom. Napišaćemo najpre:

$$T = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^n}\right)(V - b),$$

i izračunati izvod:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{1}{R} \left(p + \frac{a}{V^n}\right) - \frac{1}{R} (V - b) \frac{na}{V^{n+1}}.$$

Pošto je:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \frac{1}{\frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p},$$

imaćemo dalje:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + \frac{a}{V^n} - \frac{na(V-b)}{V^{n+1}}},$$

tako da se dobija:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{V-b} \cdot \frac{R}{p + \frac{a}{V^n} - \frac{na(V-b)}{V^{n+1}}} = \\ &= \left(p + \frac{a}{V^n}\right) \frac{R}{p + \frac{a}{V^n} - \frac{na(V-b)}{V^{n+1}}} = \\ &= R \left\{ 1 + \frac{\frac{na(V-b)}{V^{n+1}}}{p + \frac{a}{V^n} - \frac{na(V-b)}{V^{n+1}}} \right\}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

c) Ovaj slučaj se samo računskim detaljima razlikuje od prethodnog, pa ga ostavljamo čitaocu za samostalnu vežbu. Rezultat je:

$$C_p - C_V = R \frac{\left(1 + \frac{a}{RTV}\right)^2 e^{-\frac{a}{RTV}}}{1 - \frac{a}{pV^2} e^{-\frac{a}{RTV}}}. \quad (2.46)$$

Ova jednačina stanja gasa je u literaturi takode poznata kao Diteričijeva (preciznije, prva Diteričijeva jednačina stanja gasa).

2.11. Izračunati koeficijent  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  promene unutrašnje energije pri izoternom širenju, kao i koeficijente reverzibilnog i ireverzibilnog Džul-Tomsonovog efekta za gasove čije su jednačine stanja navedene u prethodnom zadatku.

### R e š e n j e

Na osnovu veze (2.9) između termičke i kaloričke jednačine stanja termomehaničkog sistema, traženi koeficijent promene unutrašnje energije je:

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

i vezan je sa koeficijentom  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  koji je izračunat u prethodnom zadatku za tražene jednačine stanja. Dakle, za tri slučaja od interesa imamo:

$$\text{a) } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V} - p = 0,$$

$$\text{b) } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V-b} - p = \frac{a}{V^n},$$

$$\text{c) } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R e^{-\frac{a}{RTV}}}{V-b} \left(1 + \frac{a}{RTV}\right) - p = \frac{ap}{RTV}.$$

Koeficijenti reverzibilnog i ireverzibilnog Džul-Tomsonovog efekta, koje je takođe potrebno izračunati, definisani su relacijama (2.24). Na osnovu izraza za  $C_p$  iz zadatka 2.6. možemo za reverzibilni koeficijent pisati:

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.47)$$

i iskoristiti već nađene rezultate za  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  iz prethodnog zadatka. Tako izlazi:

$$\text{a) } \mu_S = \frac{T R}{C_p p} = \frac{V}{C_p},$$

$$\text{b) } \mu_S = \frac{T}{C_p} \frac{R}{p + \frac{a}{V^n} - \frac{na(V-b)}{V^{n+1}}} = \frac{1}{C_p} \frac{\left(p + \frac{a}{V^n}\right)(V-b)}{p + \frac{a}{V^n} - \frac{na(V-b)}{V^{n+1}}},$$

$$\text{c) } \mu_S = \frac{1}{C_p} \frac{(V-b) \left(1 + \frac{a}{RTV}\right)}{1 - \frac{a}{pV^2} e^{-\frac{a}{RTV}}}.$$

Korisno je zapaziti da se kombinovanjem jednačina (2.47) i (2.20) nalazi:

$$\mu_S = \frac{C_p - C_V}{C_p} \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}, \quad (2.48)$$

čime se uspostavlja veza između koeficijenta reverzibilnog Džul-Tomsonovog efekta i razlike specifičnih toplota  $C_p - C_V$ .

Za koeficijent ireverzibilnog (izentalpijskog) Džul-Tomsonovog efekta možemo pisati, koristeći elementarne osobine jakobijana:

$$\mu_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(p, H)}{\partial(T, p)}} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}.$$

Imenilac poslednjeg izraza je specifična toplota na konstantnom pritisku, kao što se vidi iz jednačine (2.19). Brojilac istog izraza se može, na osnovu relacije (2.15),  $dH = TdS + Vdp$ , pisati kao:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V;$$

u drugom izrazu je iskorišćena Maksvelova termodinamička jednačina (2.35). Prema tome, nalazimo:

$$\mu_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \mu_S - \frac{V}{C_p}. \quad (2.49)$$

Pošto su reverzibilni koeficijenti već nađeni, nalaženje  $\mu_H$  je trivijalno. Zapazimo da je kod idealnog gasa  $\mu_H = 0$ . Čitaocu se ostavlja za samostalnu vežbu da za gasove sa jednačinama stanja b) i c) nađe *temperaturu inverzije*, pri kojoj  $\mu_H$  menja znak (može postojati oblast temperatura u kojoj ireverzibilno širenje gasa dovodi do njegovog zagrevanja, a ne hlađenja).

2.12. Ispitati kako se  $C_p$  menja sa pritiskom i  $C_v$  sa zapreminom pri izotermnim reverzibilnim procesima, za gasove čije su termičke jednačine stanja date u zadatku 2.10

### Rešenje

Treba izračunati  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$  i  $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ . Uzimajući za specifične toplote osnovne izraze (2.16) i (2.17), nalazimo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial p} T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p = \\ &= -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial V} T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \\ &= T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \end{aligned} \quad (2.51)$$

U oba niza jednakosti je izmenjen redosled integracije u drugom izvodu entropije, a nakon toga su iskorišćene Maksvelove termodinamičke jednačine (2.35) i (2.36).

Za izračunavanje zadanih izraza treba, dakle, znati samo termičku jednačinu stanja. Nadovezujući se na rezultate zadatka 2.10, u kome su nađeni prvi izvodi pritiska i zapremine po temperaturi, lako nalazimo:

$$a) \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0;$$

$$b) \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = - \frac{R^2 T}{\left[p + \frac{a}{V^n} - \frac{na(V-b)}{V^{n+1}}\right]^3} \left[ \frac{2na}{V^{n+1}} + \frac{n(n+1)a(V-b)}{V^{n+1}} \right],$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0;$$

jednačina stanja c) se ostavlja za samostalnu vežbu čitaocu.

2.13. Naći molarne entropije gasova sa jednačinama stanja a) i b) iz zadatka 2.10. i na osnovu toga napisati jednačine adijabate za njih. Pretpostaviti pri tom da je  $C_v$  konstantno, ukoliko je ta pretpostavka kompatibilna sa ostalim uslovima zadatka.

### Rešenje

Za diferencijal entropije možemo pisati:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \\ &= \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \end{aligned}$$

uzimajući u obzir definiciju  $C_v$  (2.16) i Maksvelovu termodinamičku jednačinu (2.36). [Napomenimo na ovom mestu da se iz napisane jednačine neposredno može dobiti relacija (2.51) iz prethodnog zadatka kao uslov totalnog diferencijala]. Prema već nađenim rezultatima za  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  u zadatku 2.10, imamo:

$$a) dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V},$$

$$b) dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}.$$

Pošto kod razmatranih termičkih jednačina stanja  $C_v$  ne zavisi od zapremine, kao što je pokazano u prethodnom zadatku, već samo od temperature, možemo pretpostaviti da je  $C_v = \text{const}$ , u skladu sa zahtevom zadataka. Tako se za molarne entropije nalazi:

$$a) S = C_v \ln T + R \ln V + S_0^{(a)} = C_v \ln (TV^{\frac{R}{C_v}}) + S_0^{(a)}, \quad (2.52)$$

$$b) S = C_v \ln T + R \ln (V-b) + S_0^{(b)} = C_v \ln [T(V-b)^{\frac{R}{C_v}}] + S_0^{(b)}, \quad (2.53)$$

gde se integracione konstante  $S_0^{(a)}$ ,  $S_0^{(b)}$  ne mogu odrediti u okviru fenomenološke termodinamike.

Reverzibilni adijabatski proces okarakterisan je uslovom da je entropija konstantna. Jednačine adijabata zadanih gasova su, dakle, oblika:

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}, \quad T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const},$$

respektivno. Dalje modifikacije ovih rezultata su moguće, ako se iskoriste jednačine (2.44) i (2.45).

2.14. *Bilo koja termička jednačina stanja realnog gasa mora imati osobinu da je veza između zapremine i pritiska jednoznačna na visokim temperaturama, a višeznačna na niskim, pri čemu ova višeznačnost ima formalan karakter i označava pojavu kondenzacije. Granični slučaj predstavlja izoterma koja odgovara kritičnoj temperaturi  $T=T_C$  i koja ima prevojnu tačku sa horizontalnom tangentom. Koordinate ove prevojne tačke odgovaraju kritičnoj zapremini  $V_C$  i kritičnom pritisku  $p_C$ . Odrediti numeričku vrednost tzv. parametra kondenzacije  $\eta = \frac{p_C V_C}{RT_C}$  za jednačine stanja b) i c) iz zadatka 2.10.*

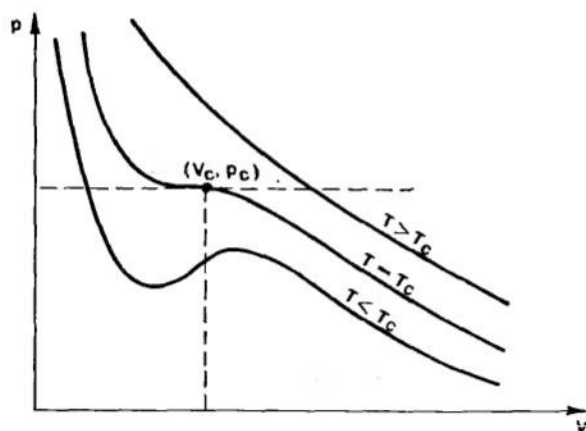
### Rešenje

Tipična situacija je prikazana na slici 2.2. Izotermu sa horizontalnom tangentom nalazimo iz očevidnih uslova:

$$p = p(V, T),$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$



Sl. 2.2



Prvi uslov predstavlja samu termičku jednačinu stanja, a druga dva moraju biti zadovoljena u prevojnoj tački sa horizontalnom tangentom. Rešavanjem ovih triju jednačina, možemo naći  $T_C$ ,  $V_C$  i  $p_C$ .

Ako je jednačina stanja  $\left(p + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT$ , imamo:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{na}{V^{n+1}},$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{n(n+1)a}{V^{n+2}},$$

a kritične veličine moraju zadovoljavati jednačine:

$$p_C = \frac{RT_C}{V_C - b} - \frac{a}{V_C^n},$$

$$\frac{RT_C}{(V_C - b)^2} = \frac{na}{V_C^{n+1}},$$

$$\frac{2RT_C}{(V_C - b)^3} = \frac{n(n+1)a}{V_C^{n+2}}.$$

Deljenjem druge od ovih jednačina trećom, nalazimo:

$$\frac{1}{2}(V_C - b) = \frac{1}{n+1}V_C, \quad \text{tj.} \quad V_C = \frac{n+1}{n-1}b,$$

nakon čega iz bilo koje od tih dveju jednačina nalazimo i:

$$RT_C = \frac{4na(n-1)^{n-1}}{b^{n-1}(n+1)^{n+1}}$$

Prva jednačina služi za nalaženje kritičnog pritiska:

$$p_C = \frac{(n-1)^{n+1}a}{(n+1)^{n+1}b^n}.$$

Za parametar kondenzacije tako dobijamo:

$$\eta = \frac{p_C V_C}{RT_C} = \frac{(n-1)^n a}{(n+1)^n b^{n-1}} = \frac{n^2 - 1}{4n} \frac{4na(n-1)^{n-1}}{b^{n-1}(n+1)^{n+1}} \quad (2.54)$$

Specijalno, za Van der Valsov gas ( $n=2$ ) dobija se  $\eta = \frac{3}{8}$ .

Postupajući na istovetan način sa Diteričijevom jednačinom stanja gasa,  $p(V-b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}$ , dobijamo sledeće rezultate:

$$\begin{aligned} V_C &= 2b, \\ RT_C &= \frac{a}{4b}, \quad \eta = \frac{2}{e^2}, \\ p_C &= \frac{a}{4b^2} e^{-2}, \end{aligned} \quad (2.55)$$

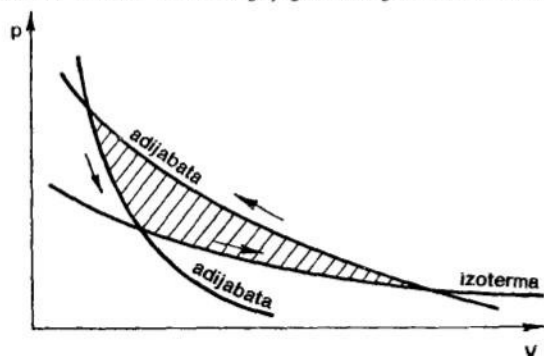
čije proveravanje prepuštamo čitaocu za vežbu.

2.15. Razmotriti familiju adijabatskih krivih u  $(V, p)$ -ravni za datu količinu neke supstance. Dokazati da ne postoje dve adijabate koje se seku.

### R e š e n j e

Da bismo situaciju mogli grafički prikazati u jednom  $(V, p)$ -dijagramu, treba da ispitamo kakav je uzajaman odnos izoterme i adijabate. Zato ćemo, najpre, konstatovati da Grinajzenov zakon (2.39) pokazuje da je razlika specifičnih toplota  $C_p - C_v$  pozitivna kod svih supstanci koje imaju osobinu  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0$ . Iako se na osnovu samo fenomenološke termodinamike o znaku  $\kappa_T$  ne može ništa zaključiti, nije poznata nijedna supstanca kod koje bi koeficijent  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  bio pozitivan (povećanje pritiska praćeno povećavanjem zapremine). Ako je  $C_p - C_v > 0$ , onda je Pécasonov broj  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  sigurno veći od jedinice, što prema jednačini (2.40) znači da je uvek  $\kappa_T > \kappa_S$ . Uzimajući u obzir i definicije (2.22), zaključujemo da je za ma koju supstancu  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ , odnosno  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$ . Prema tome, izoterma adijabata koje prolaze kroz istu tačku uvek leže tako, da adijabata ide strmije.

Pretpostavimo sada da postoje dve adijabate koje se seku; onda ih možemo povezati jednom izotermom, kao što je pokazano na slici 2.3. Posmatrajmo ciklus koji omeđuje šrafiranu oblast na ovoj slici. Rad koji je sistem pri ovom cikličnom procesu izvršio (pri naznačenom smeru obilaženja) jednak je veličini išrafirane površine.



Sl. 2.3

Duž izoterme je supstanca apsorbirala toplotu. Prema tome, sistem apsorbuje toplotu i vrši rad bez odavanja toplote spoljašnjoj sredini. Ovakav kružni proces bi bio u suprotnosti sa drugim principom termodinamike, pa je nemoguć. Dve adijabate se, dakle, ne mogu seći.

2.16. Pokazati da su ispravna sledeća tvrđenja: a) Ako se termomehnički sistem nalazi na konstantnoj temperaturi i ne vrši rad, stanje termodinamičke ravnoteže odgovara minimumu njegove slobodne energije; b) ako se sistem nalazi na konstantnoj temperaturi i konstantnom pritisku, stanje termodinamičke ravnoteže odgovara minimumu Gibsovog potencijala.

### R e š e n j e

U opštem slučaju važi nejednakost:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A),$$

pa ako je proces izotermiski, odavde dobijamo:

$$\frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S.$$

Na osnovu principa termodinamike imamo:

$$W + \Delta U \leq T \Delta S,$$

gde je  $W$  rad koji sistem vrši. Dakle:

$$W \leq -\Delta U + T \Delta S = -\Delta F,$$

pa ako sistem ne vrši rad ( $W=0$ ), odavde izlazi  $\Delta F \leq 0$ , tj. slobodna energija ne raste. S druge strane, ako je proces ne samo izoterman, nego i izobaran, tj. ako je  $W=p\Delta V$ , gornja nejednakost postaje:

$$p \Delta V + \Delta F \leq 0,$$

i svodi se na  $\Delta G \leq 0$ . Time su tvrđenja zadatka dokazana.

2.17. Uspostaviti vezu između napona pare  $P_R$  u okolini sferne kapljice poluprečnika  $R$  i napona pare  $P_\infty$  nad ravnom površinom iste tečnosti na istoj temperaturi. Konstanta površinskog napona je  $\gamma$ .

### R e š e n j e

Razlika između  $P_R$  i  $P_\infty$  potiče svakako od efekata površinskog napona. Posmatrajmo jednu kapljicu mase  $M_1$  u ravnoteži sa parom mase  $M_2$  na temperaturi  $T$  i pritisku  $p$ . Gibsov potencijal sistema je:

$$G = M_1 g_1 + M_2 g_2 + 4 \pi R^2 \gamma,$$

gde su  $g_1$  i  $g_2$  Gibsovi potencijali tečnosti i pare po jedinici mase, a treći član predstavlja rad (energiju) obrazovanja slobodne površine sferne kapljice. U termodinamički ravnotežnom stanju, ostvarenom pri fiksiranom pritisku i fiksiranoj temperaturi,  $G$  ima minimum, kao što je pokazano u prethodnom zadatku. Prema tome, dolazimo do uslova  $\delta G=0$  i:

$$\begin{aligned}\delta G &= g_1 \delta M_1 + g_2 \delta M_2 + 8 \pi R \gamma \frac{\partial R}{\partial M_1} \delta M_1 = \\ &= g_1 \delta M_1 + g_2 \delta M_2 + \frac{2 \gamma}{\rho R} \delta M_1;\end{aligned}\quad (2.56)$$

pri pisanju poslednjeg izraza u drugoj jednakosti je uzeto u obzir da je masa kapljice:

$$M_1 = \frac{4}{3} \pi \rho R^3, \quad \text{tj.} \quad R^3 = \frac{3}{4 \pi \rho} M_1,$$

odakle je, pri konstantnoj gustini kapljice  $\rho$ ,

$$\frac{\partial R}{\partial M_1} = \frac{1}{4 \pi R^2 \rho}.$$

Pošto treba voditi računa i o uslovu  $M_1 + M_2 = \text{const.}$ , tj.  $\delta M_1 + \delta M_2 = 0$ , imaćemo dalje:

$$\delta G = \left( g_1 - g_2 + \frac{2 \gamma}{\rho R} \right) \delta M_1 = 0.$$

Dakle, u stanju termodinamičke ravnoteže je:

$$g_2 = g_1 + \frac{2 \gamma}{\rho R}.$$

Pošto je  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$ , imaćemo za jedinicu mase  $\left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho}$  i gornja jednačina nakon diferenciranja po pritisku pri konstantnoj temperaturi daje:

$$\frac{1}{\rho'} = \frac{1}{\rho} - \frac{2 \gamma}{\rho R^2} \left( \frac{\partial R}{\partial P} \right)_T,$$

gde smo sa  $\rho'$  označili gustinu pare. Obično je  $\rho' \ll \rho$ , te možemo  $\frac{1}{\rho}$  zanemariti i aproksimativno pisati:

$$\frac{1}{\rho'} = - \frac{2 \gamma}{\rho R^2} \left( \frac{\partial R}{\partial P} \right)_T, \quad \text{tj.} \quad \left( \frac{\partial P}{\partial R} \right)_T = - \frac{2 \gamma \rho'}{R^2 \rho}.\quad (2.57)$$

Pretpostavimo sad da se gustina pare može izraziti na osnovu zakona idealnog gasa,  $PV = RT$ , odnosno  $P \frac{M}{\rho'} = RT$ , gde je  $M$  masa jednog mola. Za ovu poslednju veličinu možemo pisati  $M = mN$ , ako sa  $m$  označimo masu jednog molekula a sa  $N$  Avogadrov broj, pa dobijamo  $\rho' = \frac{PmN}{RT} = \frac{Pm}{kT}$ . Uvrstimo li ovaj rezultat u (2.57) dobićemo:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial R}\right)_T = -\frac{2\gamma Pm}{\rho R^2 kT}.$$

Pri fiksiranoj temperaturi su  $\gamma$  i  $\rho$  konstantne veličine, pa integracija dobijene diferencijalne jednačine daje:

$$P_R = P_\infty e^{-\frac{2\gamma m}{kT\rho} \frac{1}{R}}. \quad (2.58)$$

Ako je spoljni pritisak  $P_{ext}$ , samo kapljice kod kojih je poluprečnik upravo toliki da je  $P_R = P_{ext}$  biće stabilne. Manje kapljice imaju manji napon pare, usled čega isparavaju. Veće kapljice, pak, teže da daljim kondenzovanjem uvećaju svoju zapreminu.

2.18. Za prost sistem čiji se odnos sa okolinom može okarakterisati jednim spoljnim parametrom  $a$ , naći razliku specifičnih toplota  $C_A - C_a$ , gde je  $A = A(T, a)$  generalisana sila koja pripada parametru  $a$ .

### R e š e n j e

Jednačina principa termodinamike (2.5) za prost sistem dobija oblik:

$$\begin{aligned} TdS &= dU + Ad a = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T da + Ad a = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] da. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Oдавде se, pošto je  $TdS$  elementarna količina toplote, za procese okarakterisane uslovima  $a = \text{const.}$  i  $A = \text{const.}$  dobija respektivno:

$$\begin{aligned} C_a &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \\ C_A &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A, \end{aligned}$$

tako da za traženu razliku specifičnih toplota izlazi:

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A.$$

Deljenjem jednačine (2.59) sa temperaturom dobijamo:

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da,$$

tako da možemo pisati:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_a = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right].$$

Diferenciranjem prve od ovih jednačina po  $a$ , a druge po  $T$  dobijamo dve jednačine sa jednakim levim stranama. Izjednačimo li desne strane, imaćemo:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial a \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial a} + \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_a \right],$$

odnosno, nakon neznatnog sređivanja:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_a. \quad (2.60)$$

Ovo je neposredna generalizacija jednačine (2.9) i izvedena je na istovetan način. Uvrstimo li ovaj rezultat u relaciju za  $C_A - C_a$  dobićemo definitivno:

$$C_A - C_a = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_a \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A, \quad (2.61)$$

što je neposredna generalizacija jednačine (2.20).

2.19. *Generalisati rezultate prethodnog zadatka u slučaju kada posmatrani sistem nije prost, tj. kada se njegov odnos sa spoljnom sredinom karakteriše skupom spoljnih parametara  $a_1, a_2, \dots, a_k$ .*

## Rešenje

Radi konciznijeg pisanja, uvedimo konvenciju da indeks  $[a]$  uz neki izvod označava da se pri njegovom izračunavanju smatra da su *svi* spoljni parametri konstantni. Na primer,  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{[a]}$  označava izvod entropije sistema po temperaturi u procesu pri kome svi spoljni parametri ostaju nepromenjeni. U istom smislu indeks  $[a]_k$  će nam značiti da svi spoljni parametri ostaju konstantni *osim* parametra  $a_i$ .

Pođimo opet od jednačine (2.5) koja, eksplicitno rešena po diferencijalu entropije, u ovom slučaju ima oblik:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \left( dU + \sum_{i=1}^k A_i da_i \right) = \\ &= \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{[a]} dT + \sum_{i=1}^k \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, [a]_i} + A_i \right] da_i \right]. \end{aligned}$$

Odavde čitamo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{[a]} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{[a]},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{T, [a]} = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, [a]} + A_i \right], \quad i=1, 2, \dots, k.$$

Diferenciranjem prve od ovih jednakosti po spoljnom parametru  $a_i$ , a drugih jednačina po temperaturi, dobijamo ponovo jednačine sa jednakim levim stranama, tako da izlazi:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial a_i \partial T}\right)_{[a]} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, [a]} + A_i \right] + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial a_i}\right)_{[a]} + \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{[a]} \right],$$

odnosno nakon sređivanja:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, [a]} + A_i = T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{[a]}, \quad i=1, 2, \dots, k. \quad (2.62)$$

Posmatrani sistem ima jednu kaloričku jednačinu stanja  $U=U(T, a_1, \dots, a_k)$ , i  $k$  termičkih jednačina  $A_i=A_i(T, a_1, \dots, a_k)$ , ( $i=1, 2, \dots, k$ ), i između njih mora postojati  $k$  veza nađenog oblika (2.62). Ovo je dalja generalizacija rezultata (2.60) iz prethodnog zadatka

Za posmatrane sisteme, čije se stanje karakteriše sa više spoljnih parametara, možemo uvesti specifičnu toplotu  $C_{[a]}$  pri procesu u kome svi spoljni parametri ostaju konstantni i specifičnu toplotu  $C_{[A]}$  kad sve generalisane sile ostaju konstantne. Iz relacije:

$$TdS = \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{[a]} dT + \sum_{i=1}^k \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, [a]} + A_i \right] da_i =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{[a]} dT + \sum_{i=1}^k T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{[a]} da_i$$

neposredno čitamo:

$$C_{[a]} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{[a]} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{[a]},$$

$$C_{[A]} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{[A]} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{[a]} + \sum_{i=1}^k T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{[a]} \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_{[A]}$$

i odavde odmah dobijamo traženi rezultat:

$$C_{[A]} - C_{[a]} = T \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{[a]} \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_{[A]}. \quad (2.63)$$

Poređenjem sa jednačinom (2.61) iz prethodnog zadatka lako se uočava analogija.

2.20. Za magnetne materijale i reverzibilne procese jednačina (2.5) dobija oblik:

$$T dS = dU - HdM$$

ukoliko su promene zapremine zanemarljive. Ovde je  $H$  jačina magnetnog polja, a  $M$  je magnetizacija (magnetni moment sistema). Uvodeći specifične toplote pri konstantnoj magnetizaciji  $C_M$  i pri konstantnom magnetnom polju  $C_H$ , dokazati da između adijabatske susceptibilnosti sistema  $\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S$  i izotermne susceptibilnosti  $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$  postoji veza:

$$\chi_S = \frac{C_M}{C_H} \chi_T.$$

### Rešenje

Zapazimo da je zadana relacija  $TdS = dU - HdM$  potpuno analogna relaciji  $TdS = dU + pdV$  kod termomehaničkog sistema, tako da se sve relacije u termodinamici magnetika sa zanemarljivom promenom zapremine (onda je on prost sistem) mogu dobiti iz odgovarajućih relacija termodinamike termomehaničkog sistema, ukoliko se uspostavi korespondencija  $p \rightarrow H$  i  $V \rightarrow -M$ . Pod tim uslovima takođe imamo  $C_p \rightarrow C_H$ ,  $C_v \rightarrow C_M$ , a adijabatska i izotermna susceptibilnost postaju analogne koeficijentima izotermne i adijabatske kompresibilnosti (2.22). Tražena relacija formalno odgovara jednačini (2.40) iz zadatka 2.6 i može se dokazati sledeći isti način rasuđivanja kao u pomenutom zadatku.

2.21. Neka je magnetik iz prethodnog zadatka paramagnetik čija se susceptibilnost pokorava Kirijevom (Curie) zakonu  $M/H = C/T$ , gde je  $C$  pozitivna konstanta, i neka je kalorička jednačina stanja  $U = aT^4$ , gde je  $a$  opet neka pozitivna konstanta. Naći toplotu namagnetisavanja ovog magnetika kada se spoljno magnetno polje izotermno menja od 0 do  $H_0$  na temperaturi  $T_0$ . Naći takođe promenu temperature pri adijabatskom razmagnetisavanju ovog magnetika, tj. pri adijabatskom smanjenju jačine magnetnog polja od  $H_0$  do 0.

### Rešenje

Iz osnovne relacije za posmatrani magnetik,  $TdS = dU - HdM$ , i uslova zadatka vidimo da pri izotermnom namagnetisavanju mora biti  $dU = 0$ , jer  $U$  zavisi samo od temperature. Pošto je  $M = \frac{C}{T} H$ , a  $TdS = \delta Q$ , za proces izotermnog namagnetisavanja će važiti relacija:

$$\delta Q = -HdM = -\frac{C}{T_0} HdH,$$

čijom integracijom dobijamo traženu toplotu namagnetisavanja:

$$Q = \int_0^{H_0} \delta Q = -\frac{C}{2T_0} H_0^2. \quad (2.64)$$



Sada ćemo izračunati entropiju posmatranog magnetika, jer pri adijabatskim promenama u sistemu ova veličina ostaje nepromenjena. Imaćemo:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (dU - HdM) = \frac{1}{T} \left[ 4aT^3 dT - Hd \left( \frac{C}{T} H \right) \right] = \\ &= 4aT^2 dT - C \frac{H}{T} d \left( \frac{H}{T} \right), \end{aligned}$$

pa dobijamo:

$$S = \frac{4}{3} aT^3 - \frac{1}{2} C \left( \frac{H}{T} \right)^2 + S_0,$$

gde je  $S_0$  integraciona konstanta, nebitna za ova razmatranja. Pri adijabatskom razmagnetisavanju entropija polaznog stanja, okarakterisanog magnetnim poljem  $H_0$  i temperaturom  $T_0$ , mora biti jednaka entropiji završnog stanja u kome je temperatura  $T_0'$  a magnetno polje nula. To dovodi do uslova:

$$\frac{4}{3} aT_0^3 - \frac{1}{2} C \left( \frac{H_0}{T_0} \right)^2 = \frac{4}{3} aT_0'^3,$$

odnosno:

$$T_0'^3 = T_0^3 - \frac{3}{8} \frac{C}{a} \left( \frac{H_0}{T_0} \right)^2. \quad (2.65)$$

Iz dobijenog rezultata se vidi da je temperatura  $T_0'$  nakon adijabatskog razmagnetisavanja manja od temperature u početnom stanju, jer je odnos  $\frac{C}{a}$  pozitivan broj,

Adijabatskim razmagnetisavanjem posmatrani paramagnetik se uvek *hladi*. Metod adijabatskog razmagnetisavanja se može, dakle, koristiti za dobijanje niskih temperatura.

*Napomena.* Metod adijabatskog razmagnetisavanja je vrlo podesan za dobitanje temperatura ispod 1 K; najniže ovim putem dostignute temperature iznose oko jednog stotog dela stepena Kelvina. Pri ovako niskim temperaturama, strogo govoreći, prestaje da važi Kirijev zakon  $M = \frac{C}{T} H$ , tako da formule (2.64) i (2.65) nisu ispravne u kvantitativnom pogledu. To se vidi već i po tome što nađeni izraz za entropiju predviđa da entropija treba da teži beskonačnosti u blizini apsolutne nule, što se protivi trećem zakonu termodinamike.

2.22. *Ako promene zapremine magnetika moraju biti uzete u obzir, osnovna jednačina termodinamike reverzibilnih procesa postaje:*

$$TdS = dU + pdV - HdM.$$

*Dokazati važenje relacije:*

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

i izračunati promenu zapremine  $\Delta V$  pri izotermnoj promeni magnetnog polja od nule do neke vrednosti  $H_0$ , pretpostavljajući da je ova promena zapremine mala ( $\Delta V \ll V$ ) i da izotermska kompresibilnost i izotermska magnetna susceptibilnost ne zavise od jačine magnetnog polja  $H$ .

### Rešenje

Izrazimo sve diferencijale koji ulaze u osnovnu jednačinu:

$$TdS = dU + pdV - HdM$$

pomoću pritiska, jačine magnetnog polja i temperature, uzimajući poslednje veličine za nezavisne. Tako dobijamo:

$$\begin{aligned} T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H,T} dp + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} dH + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT \right] &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_{H,T} dp + \left( \frac{\partial U}{\partial H} \right)_{p,T} dH + \\ &+ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{H,p} dT + p \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{H,T} dp + \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{p,T} dH + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} dT \right] - \\ &- H \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{H,T} dp + \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{p,T} dH + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dT \right]. \end{aligned}$$

Pošto su  $p$ ,  $H$  i  $T$  nezavisne veličine (zapazimo da kod termomehantičkog sistema ima samo dve nezavisne veličine), možemo izjednačiti izraze uz njihove diferencijale ponaosob. Na ovom mestu nas interesuju samo one dve jednačine koje se dobijaju izjednačavanjem koeficijenata uz  $dp$  i  $dH$ . One su oblika:

$$\begin{aligned} T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H,T} &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_{H,T} + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{H,T} - H \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{H,T}, \\ T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} &= \left( \frac{\partial U}{\partial H} \right)_{p,T} + p \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{p,T} - H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{p,T}. \end{aligned}$$

Diferencirajmo prvu po  $H$  a drugu po  $p$ , držeći temperaturu pri tom konstantnu. Nalazimo sledeći rezultat:

$$\begin{aligned} T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial H \partial p} \right)_T &= \left( \frac{\partial^2 U}{\partial H \partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial^2 V}{\partial H \partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{H,T} - \\ &- H \left( \frac{\partial^2 M}{\partial H \partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{H,T}, \\ T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial H} \right)_T &= \left( \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial H} \right)_T + p \left( \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial H} \right)_T + \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{p,T} - \\ &- H \left( \frac{\partial^2 M}{\partial p \partial H} \right)_T - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{H,T} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{p,T}. \end{aligned}$$

Treći član desne strane u prvoj od ovih jednačina i poslednji član desne strane u drugoj su očevidno jednaki nuli (zbog prvog faktora u oba slučaja). S druge strane, izrazi s leve strane su takođe jednaki, tako da se izjednačavanjem desnih strana, uz neznatna uprošćenja, dobija:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{H,T}, \quad (2.66)$$

što je trebalo pokazati. Ako magnetizaciju sistema izrazimo pomoću susceptibilnosti kao  $M = \chi HV$  (podsetimo se da  $\chi H$  po definiciji predstavlja magnetni moment jedinice zapremine magnetika), imaćemo, na osnovu prethodne jednačine:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -H \left[ \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_{H,T} V + \chi \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{H,T} \right],$$

odnosno, pošto po zadatku susceptibilnost i kompresibilnost ne zavise od jačine magnetnog polja:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -H \left[ V \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T + \chi \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right].$$

Deljenjem ove jednačine sa zapreminom  $V$  i uvođenjem koeficijenta izotermne kompresibilnosti (2.22) imamo dalje:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -H \left[ \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T - \chi \kappa_T \right]. \quad (2.67)$$

Izraz u srednjoj zagradi s desne strane zavisi, po uslovima zadatka, samo od  $p$  i  $T$ , tako da se gornja jednačina može integrirati. Dobija se:

$$\int_V^{V+\Delta V} \frac{1}{V} \partial V = - \left[ \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T - \chi \kappa_T \right] \int_0^{H_0} H \partial H,$$

odnosno:

$$\ln \frac{V+\Delta V}{V} = \frac{1}{2} H_0^2 \left[ \chi \kappa_T - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T \right].$$

Pošto je, prema zadatku,  $\Delta V \ll V$  možemo primeniti aproksimativnu formulu  $\ln(1+x) \approx x$  koja važi za  $|x| \ll 1$ , i tako konačno dobiti:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{2} \chi H_0^2 \left[ \kappa_T - \frac{1}{\chi} \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T \right]. \quad (2.68)$$

Promena zapremine magnetika pri uključivanju magnetnog polja poznata je pod nazivom *magnetostrikcija*. Ovaj termin nije sasvim adekvatan, jer  $\Delta V$  ne mora biti obavezno negativno; znak ove veličine je određen izrazom u srednjoj zagradi poslednje jednačine i može biti kako negativan, tako i pozitivan.

2.23. U unutrašnjosti vrlo dugog solenoida, kroz čije navoje teče struja takvog intenziteta da magnetno polje u vakuumu ima jačinu  $H_a$ , nalazi se metalni cilindar. Materijal od koga je on načinjen može postojati u dve faze, normalnoj i superprovodnoj. Prva od njih je okarakterisana okolnošću da magnetna susceptibilnosti jednaka nuli, dok je u drugoj fazi magnetno polje u metalu jednako nuli (tzv. Majnsnerov efekt). Naći Gibsov termodinamički potencijal  $G=U-TS+pV-HM$  u obe faze i na osnovu tog rezultata naći kritičnu vrednost polja  $H_a=H_C$  pri kojoj nastupa fazni prelaz.

### Rešenje

Prema osnovnoj jednačini termodinamike reverzibilnih procesa u magnetiku, koja je razmotrena u prethodnom zadatku, možemo pisati:

$$dG = d(U - TS + pV - HM) = -SdT + Vdp - MdH,$$

ili, ako uvedemo magnetni moment  $M^*$  po jedinici zapremine, i uzmemo u obzir da se fazni prelaz koji nas interesuje obavlja izotermno i izobarno;

$$dG = -M^*VdH. \quad (2.69)$$

Odavde se za promenu Gibsovog potencijala pri uključivanju polja  $H_a$  u slučaju kad je magnetik u *normalnom* stanju integracijom dobija sledeći rezultat:

$$G_N(T, p, H_a) - G_N(T, p, 0) = 0, \quad (2.70)$$

jer je u tom slučaju susceptibilnost jednaka nuli što znači i  $M^* = 0$  (važi relacija  $M^* = \chi H_a$ ). U *superprovodnoj* fazi je magnetno polje u magnetiku jednako nuli, tj.  $M^* = -H/4\pi$  [jer je uopšte  $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}^*$ , kao što se može naći u bilo kom udžbeniku elektrostatike]. Jednačina (2.69) za ovaj slučaj daje sledeći priraštaj termodinamičkog potencijala pri porastu spoljnog magnetnog polja od nule do  $H_a$ :

$$G_S(T, p, H_a) - G_S(T, p, 0) = -V \int_0^{H_a} M^* dH = \frac{1}{8\pi} V H_a^2. \quad (2.71)$$

Fazni prelaz nastupa pri onoj vrednosti magnetnog polja  $H_C$  na kojoj je, uz konstantnu temperaturu i pritisak, termodinamički potencijal u obe faze jednak. To dovodi do uslova:

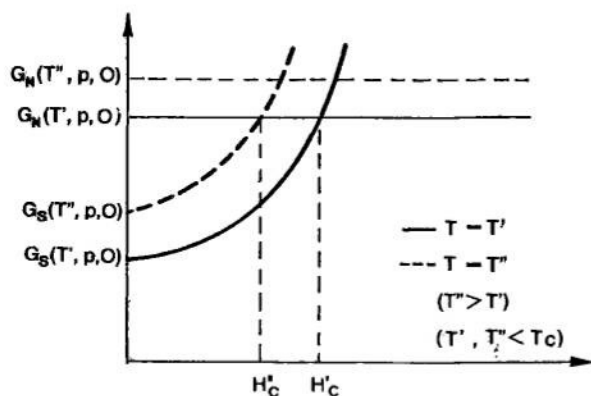
$$G_N(T, p, H_C) = G_S(T, p, H_C),$$

ili, eksplicitnije:

$$G_N(T, p, 0) = G_S(T, p, 0) + \frac{1}{8\pi} V H_C^2.$$

Ovaj rezultat dozvoljava da zaključimo da povećavanje jačine magnetnog polja u solenoidu (tj. povećavanje jačine struje kroz njegove navojke) pri nekoj temperaturi *nižoj* od kritične temperature  $T_C$  za prelaz datog metala u superprovodno stanje

u odsustvu magnetnog polja, dovodi do prelaza iz superprovodnog u normalno stanje kad se dostigne magnetno polje jačine  $H_C$ . Situacija je prikazana grafički na slici 2.4. za fiksiran pritisak  $p$  i za dve temperature  $T'$  i  $T''$ , obe ispod kritične temperature za prelazak u superprovodno stanje van magnetnog polja i  $T'' > T'$ . Iz jednačine (2.71) se vidi da se termodinamički potencijal superprovodnog stanja menja po paraboličkom zakonu sa promenom jačine magnetnog polja, dok se analogna veličina za normalno stanje ne menja. Pri magnetnim poljima većim od kritičnog polja  $H_C$ , normalna faza je stabilna jer ona ima manji termodinamički potencijal.



Sl. 2.4

Iz nacrtanih grafika se takođe vidi da jačina polja  $H_C$  opada sa temperaturom, tj. kod svih superprovodnih materijala je  $\left(\frac{\partial H_C}{\partial T}\right)_p < 0$ . Za  $T = T_C$  imaćemo  $H_C = 0$ .

2.24. Na osnovu rezultata prethodnog zadatka naći promenu entropije i promenu specifične toplote pri prelasku iz superprovodne u normalnu fazu usled povećavanja spoljnog magnetnog polja. Proces smatrati izobarnim.

### R e š e n j e

Kao što se iz polazne jednačine za  $dG$  u prethodnom zadatku vidi, entropija magnetika se može izraziti kao:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,p}$$

Prelaz iz superprovodnog stanja u normalno nastupa pri jednakosti termodinamičkih potencijala obe faze, tj. pri uslovu  $dG_S = dG_N$ . Ako ovaj uslov napišemo eksplicitnije, vodeći računa da je, po zadatku,  $dp = 0$  imaćemo:

$$\left( \frac{\partial G_S}{\partial T} \right)_{H_C} dT + \left( \frac{\partial G_S}{\partial H_C} \right)_T dH_C = \left( \frac{\partial G_N}{\partial T} \right)_{H_C} dT + \left( \frac{\partial G_N}{\partial H_C} \right)_T dH_C,$$

vodeći računa o činjenici da je pri posmatranom faznom prelazu  $H = H_C$ .

Pošto, kako smo videli u prethodnom zadatku, termodinamički potencijal normalne faze ne zavisi od magnetnog polja,  $\left(\frac{\partial G_N}{\partial H_C}\right)_T = 0$ , možemo dalje pisati:

$$\left(\frac{\partial G_S}{\partial T}\right)_{H_C} dT + \left(\frac{\partial G_S}{\partial H_C}\right)_T dH_C = \left(\frac{\partial G_N}{\partial T}\right)_{H_C} dT$$

ili, s obzirom na navedeni izraz za entropiju:

$$S_N = S_S - \left(\frac{\partial G_S}{\partial H_C}\right)_T \frac{dH_C}{dT} = S_S - \frac{1}{4\pi} V H_C \frac{dH_C}{dT}. \quad (2.72)$$

Vodeći računa o okolnosti da je  $\frac{dH_C}{dT} < 0$ , zaključujemo da je *superprovodna faza uredenija*, pošto ima manju entropiju. Iz dobijenog rezultata se odmah dobija i tražena razlika specifičnih toplota:

$$\begin{aligned} \Delta C = C_N - C_S &= T \frac{\partial}{\partial T} (S_N - S_S) = \\ &= -\frac{1}{4\pi} VT \left[ \left(\frac{dH_C}{dT}\right)^2 + H_C \frac{d^2 H_C}{dT^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Zapazimo da na temperaturi  $T=T_C$  prelaza iz suprovodnog stanja u normalno van magnetnog polja imamo  $H_C=0$ , tako da su, prema (2.72), na toj temperaturi entropije obe faze jednake, a normalna faza ima manju specifičnu toplotu, prema (2.73).

2.25. Kod izoternog zračenja gustina unutrašnje energije  $u$  je monotono rastuća funkcija temperature, a pritisak je  $p=1/3 u$ . Kakav oblik funkcionalne zavisnosti  $u(T)$  predviđa na osnovu ovih podataka fenomenološka termodinamika? Da li je rezultat saglasan sa zakonima zračenja? Primeniti isto razonovanje na idealan gas, kod koga je  $p=2/3 u$  i  $u$  je takođe monotono rastuća funkcija temperature. Da li je i ovdje dobijeni rezultat saglasan sa zakonima idealnih gasova?

### R e š e n j e

Stavimo li  $U=V u$ , jednačina (2.7) daje:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left( u dV + V du + \frac{1}{3} u dV \right) = \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{4}{3} u dV + V du \right). \end{aligned}$$

Odavde nalazimo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_V = \frac{V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_u = \frac{4}{3} \frac{u}{T},$$

i diferenciranjem druge relacije po gustini unutrašnje energije  $u$ , a prve po zapremini dobijamo:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{4}{3} \frac{u}{T} \right) \right]_V = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{V}{T} \right) \right]_u, \quad \text{tj.} \quad \frac{4}{3} \frac{T - u \left( \frac{\partial T}{\partial u} \right)_V}{T^2} = \frac{T - V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u}{T^2}.$$

Pošto je, po uslovima zadatka, unutrašnja energija monotono rastuća funkcija temperature, diferenciranje pri konstantnom  $u$  je ekvivalentno diferenciranju pri konstantnoj  $T$ , tako da je  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_T = 0$ . S druge strane, prema uslovima zadatka, možemo staviti  $\left( \frac{\partial T}{\partial u} \right)_V = \frac{dT}{du}$ , tako da iz gornjih jednakosti dobijamo:

$$\frac{4}{3} \left( T - u \frac{dT}{du} \right) = T, \quad \text{tj.} \quad \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T},$$

a odavde integracijom:

$$u = aT^4, \quad (2.74)$$

što je u saglasnosti sa zakonima zračenja u termodinamičkoj ravnoteži.

Primenimo li isto rezonovanje na idealan gas sa  $p = \frac{2}{3}u$ , dobićemo:

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{5}{3} u dV + V du \right),$$

a odavde, nakon istih transformacija kao gore;

$$u = aT^{5/2}. \quad (2.75)$$

Ovaj rezultat nije u saglasnosti sa zakonima idealnog gasa, za koji imamo  $u = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} nkT$ , gde je  $n$  broj molekula po jedinici zapremine. Formalna kontradikcija do koje se ovako došlo objašnjava se upravo činjenicom da gustina unutrašnje energije zavisi ne samo od temperature, već i od broja čestica gasa. Usled toga naime, imamo:

$$u = \frac{3}{2} nkT = \frac{3}{2} \frac{N}{V} kT, \quad \text{tj.} \quad T = \frac{2uV}{3Nk},$$

tako da je:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = \frac{2u}{3Nk}$$

i nije jednako nuli, kao što je bilo stavljeno pri razmatranju zračenja i formalno preneto na slučaj idealnog gasa.

Napomenimo da se relacija (2.75) može primeniti na sistem idealnih magnona kristalne rešetke. Slično kao kod fotona u zračenju, i broj magnona po jedinici zapremine u magnetiku je određen temperaturom, a nije nezavisan parametar kao kod gasa.

2.26. Polazeći od rezultata prethodnog zadatka naći izraz za entropiju ravnotežnog zračenja, njegove termodinamičke potencijale i specifične toplote  $\zeta_p$  i  $\zeta_V$  obračunate po jedinici zapremine šupljine ispunjene ravnotežnim zračenjem.

### Rešenje

Uvrstimo li u izraz za  $dS$  naveden u početku prethodnog zadatka relaciju  $u=aT^4$ , dobićemo:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{4} \left( \frac{4}{3} aT^4 dV + 4 aT^3 V dT \right) = \frac{4}{3} aT^3 dV + 4 aT^2 V dT = \\ &= \frac{4}{3} ad(T^3 V), \end{aligned}$$

tako da za entropiju izlazi:

$$S = S_0 + \frac{4}{3} aT^3 V,$$

gde je  $S_0$  integraciona konstanta. Ona se ne može odrediti u okviru isključivo fenomenološke termodinamike, ali pošto entropija na apsolutnoj nuli mora biti jednaka nuli (to proizlazi iz statističke termodinamike), možemo staviti  $S_0=0$  i tako konačno pisati:

$$S = \frac{4}{3} aT^3 V. \quad (2.76)$$

Termodinamički potencijali nekog sistema su unutrašnja energija u funkciji entropije i zapremine  $U(S, V)$ , slobodna energija u funkciji temperature i zapremine  $F(T, V)$ , termodinamički potencijal u funkciji pritiska i temperature  $G(p, T)$  i entalpija u funkciji entropije i pritiska  $H(S, p)$ . Dakle, traženi potencijali će biti:

$$\begin{aligned} U = uV &= aT^4 V = aV \left( \frac{3S}{4aV} \right)^{\frac{4}{3}}, \\ F = U - TS &= aT^4 V - \frac{4}{3} aT^4 V = -\frac{1}{3} aT^4 V, \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$G = F + pV = -\frac{1}{3} aT^4 V + \frac{1}{3} aT^4 V = 0,$$

$$H = U + pV = \frac{4}{3} aT^4 V = ST = \left( \frac{3p}{a} \right)^{\frac{1}{4}} S.$$

Gibsov termodinamički potencijal kod ravnotežnog zračenja nije karakteristična termodinamička funkcija, zato što temperatura i pritisak zračenja nisu nezavisni parametri.



Pošto je  $U = aT^4V$ , imaćemo  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V$ , tako da za specifičnu toplotu po jedinici zapremine šupljine dobijamo:

$$\zeta_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4aT^3. \quad (2.78)$$

S druge strane, za proces sa konstantnim pritiskom bismo mogli pisati:

$$\zeta_p = \frac{1}{V} T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p,$$

ali se odavde dobija  $\zeta_p = \infty$  jer pri konstantnom pritisku i temperatura ostaje konstantna. Prema tome, nije moguće povećati temperaturu zračenja održavajući pri tom njegov pritisak konstantnim.

Napomenimo da bi kod idealnog gasa bilo  $\zeta_V = \frac{3}{2}nk$ ,  $\zeta_p = \frac{5}{2}nk$ , gde je  $n$  broj molekula po jedinici zapremine.

2.27. Izračunati broj molekula po jedinici zapremine termodinamički ravnotežnog gasa na temperaturi  $T$ , koji imaju: a) jednu komponentu brzine termalnog kretanja veću od  $2v_m$  bez obzira na vrednosti drugih dveju komponentata, i b) koji imaju intenzitet brzine termalnog kretanja veći od  $2v_m$ , gde je  $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  najverovatnija brzina. Rezultate je podesno izraziti pomoću tzv. error-funkcije:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi.$$

### Rešenje

Polazeći od jednačine (2.30) iz uvodnog dela, za broj  $dn$  molekula po jedinici zapremine koji imaju komponente brzine između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  i  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  i  $v_z + dv_z$  možemo pisati:

$$dn = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z. \quad (2.79)$$

Ukoliko u brzinskom prostoru pređemo u sferne koordinate, tj. stavimo  $v_x = v \sin \theta \cos \varphi$ ,  $v_y = v \sin \theta \sin \varphi$ ,  $v_z = v \cos \theta$ , gde je  $v$  intenzitet brzine, a  $\theta$  i  $\varphi$  uglovi koje pravac brzine obrazuje sa koordinatnim osama, moći ćemo gornju jednačinu napisati i u obliku:

$$dn = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi. \quad (2.80)$$

Rezultate koje traži zadatak dobićemo ako u napisanim relacijama izvršimo integraciju po svim irelevantnim koordinatama [u slučaju a) to su  $v_y$  i  $v_z$ , a u slučaju

b) uglovi  $\theta$  i  $\varphi$ ], a po preostaloj slučajnoj promenljivoj prointegriramo od  $2v_m$  do beskonačnosti. Tako nalazimo, u prvom slučaju:

$$\begin{aligned}
 n'(v_x > 2v_m) &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{2v_m}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{2v_m}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left[ \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x - \int_0^{2v_m} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \right] = \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2} - \int_0^{2v_m} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \right] = \\
 &= \frac{n}{2} \left[ 1 - 2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{2v_m} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \right],
 \end{aligned}$$

jer je integral od nule do beskonačnosti poznati Poasonov integral. U preostalom integralu u poslednjem izrazu možemo uvesti smenu  $\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x = \frac{v_x}{v_m} = \xi$  i tako dobiti:

$$n'(v_x > 2v_m) = \frac{n}{2} [1 - \Phi(2)]. \quad (2.81)$$

Postupajući na analogan način, i koristeći iste transformacije integrala, a drugom slučaju dobijamo:

$$\begin{aligned}
 n''(v > 2v_m) &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{2v_m}^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\
 &= 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{2v_m}^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\
 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \int_{2}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi.
 \end{aligned}$$

Nakon parcijalne integracije dobijamo dalje:

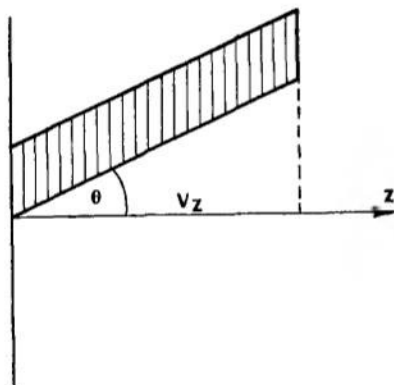
$$\begin{aligned}
 n''(v > 2v_m) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \left[ -\frac{1}{2} \xi e^{-\xi^2} \right]_2^{\infty} + \frac{1}{2} \int_2^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} n \left[ 2e^{-4} + \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi - \int_0^2 e^{-\xi^2} d\xi \right] = \\
 &= n \left[ \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-4} + 1 - \Phi(2) \right]. \quad (2.82)
 \end{aligned}$$

U numeričkim tablicama nalazimo  $\Phi(2)=0,995$  i  $e^{-4}=0,018$  tako da nalaženje definitivnog numeričkog rezultata nije teško. Za oba slučaja se dobija da je broj molekula sa zadanim osobinama kretanja manji od 5%.

2.28. Koliki procenat od ukupnog broja udara molekula o jedinicu površine zida suda u jedinici vremena otpada na molekule razmotrene u prethodnom zadatku? Gas smatrati idealnim.

### Rešenje

Neka je z-osa normalna na površinu zida i orijentisana u unutrašnjost gasa (slika 2.5). U jedinici vremena na jedinicu površine padnu svi molekuli sa komponentom brzine  $v_z$  koji se nalaze u prizmi jedinične površine osnove i visine  $v_z$ . Broj takvih molekula se dobija kao proizvod zapremine ove prizme i broja molekula po jedinici zapremine sa brzinom  $v_z$  (tačnije sa brzinama između  $v_z$  i  $v_z + dv_z$ ) bez obzira na vrednosti ostale dve komponente. Taj broj iznosi:



Sl. 2.5

$$\begin{aligned}
 dv' &= v_z \cdot n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \times \\
 &\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y,
 \end{aligned}$$

odnosno pošto su naznačeni integrali Poasonovi:

$$dv' = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} v_z e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z. \quad (2.83)$$

Integracijom ovog izraza po  $v_z$  od  $2v_m$  do beskonačnosti dobijamo broj udara po jedinici površine zida suda i po jedinici vremena koji potiču od molekula sa komponentom brzine

normalnom na zid suda većom od  $2v_m$ . Integracija je elementarna.

Primenjujući isto rezonovanje, ali zamenjujuću relaciju (2.79) relacijom (2.80), za broj molekula koji pada na jedinicu površine zida suda u jedinici vremena i ima

intenzitet brzine između  $v$  i  $v+dv$ , a pravac kretanja određen uglom između  $\theta$  i  $\theta+d\theta$  dobijamo sledeći izraz:

$$\begin{aligned} dv'' &= v \cos \theta \cdot n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta dv d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= 2\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \sin \theta \cos \theta dv d\theta. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Traženi rezultat se nalazi integracijom ovog izraza po  $\theta$  od 0 do  $\frac{\pi}{2}$  i po  $v$  od  $2v_m$  do beskonačnosti. I ovde je integracija elementarna, pa se dovršavanje zadatka ostavlja za samostalnu vežbu. Rezultati su:

$$\begin{aligned} v' &= \int_{2v_m}^{+\infty} dv' = \frac{nv_m}{\sqrt{\pi}} \int_2^{\infty} \xi e^{-\xi^2} d\xi = \frac{nv_m}{2\sqrt{\pi}} e^{-4} = \frac{1}{4} n\bar{v} e^{-4}, \\ v'' &= \int_{2v_m}^{+\infty} \int_0^{\pi/2} dv'' = \frac{nv_m}{\sqrt{\pi}} \int_2^{\infty} \xi^3 e^{-\xi^2} d\xi = \frac{5nv_m}{2\sqrt{\pi}} e^{-4} = \frac{5}{4} n\bar{v} e^{-4}, \end{aligned}$$

gde je  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  poznati izraz za srednju brzinu termalnog kretanja. Podsećamo čitaoca da je *ukupan* broj udara molekula o jedinicu površine zida suda u jedinici vremena dat izrazom  $\nu = \frac{1}{4} n\bar{v}$ . Iz ovog se može lako naći traženi procenat.

2.29. Koliki procenat ukupnog pritiska gasa potiče od molekula razmatranih u prethodna dva zadatka, ako je gas idealan?

**R e š e n j e**

Molekul koji se kreće prema zidu brzinom  $v_z$  odnosno  $v \cos \theta$  prilikom udara o zid predaje ovome impuls —  $2m v_z$  odnosno —  $2m v \cos \theta$ , ukoliko je udar apsolutno elastičan; znak minus je uveden stoga što je  $2m v_z$  promena impulsa molekula u toku sudara. Ukupni predani impuls u jedinici vremena dobijamo onda kao  $dp' = -2m v_z dv'$ , odnosno  $dp'' = -2m v \cos \theta dv''$ , gde su  $dv'$  i  $dv''$  dati formulama (2.83) i (2.84) iz prethodnog zadatka. Znak minus ovde dalje nećemo pisati. Odavde se integracijom, analognom onoj u prethodnom zadatku, dobijaju tražene veličine:

$$\begin{aligned} p' &= \int_{2v_m}^{\infty} dp' = \int_{2v_m}^{\infty} 2m v_z \cdot n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} v_z dv_z = \\ &= \frac{4nkT}{\sqrt{\pi}} \int_2^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi = \frac{4nkT}{\sqrt{\pi}} \left\{ e^{-4} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} [1 - \Phi(2)] \right\} = \\ &= nkT \left[ \frac{4e^{-4}}{\sqrt{\pi}} + 1 - \Phi(2) \right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p'' &= \int_{2v_m}^{\infty} \int_0^{\pi/2} dp'' = \int_{2v_m}^{\infty} \int_0^{\pi/2} 2mv \cos \theta \cdot 2\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \sin \theta \cos \theta \, dv \, d\theta = \\
 &= \frac{4mn}{\sqrt{\pi} v^3} \cdot \frac{1}{3} \int_{2v_m}^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \, dv = \frac{8nkT}{3\sqrt{\pi}} \int_2^{\infty} \xi^4 e^{-\xi^2} \, d\xi = \\
 &= nkT \left[ \frac{44}{3\sqrt{\pi}} e^{-4} + 1 - \Phi(2) \right].
 \end{aligned}$$

Integral po  $\xi$  u prvom nizu jednačina je već izračunat u zadatku 2.27, a onaj u drugom nizu jednačina se svodi na pomenuti integral jednom parcijalnom integracijom. Pošto je ukupan pritisak u idealnom gasu  $P = nkT$ , a potrebni numerički podaci su navedeni na kraju zadatka 2.27, traženi procenti se lako mogu naći.

2.30. Naći broj molekula po jedinici zapremine sa energijama između  $\epsilon$  i  $\epsilon + d\epsilon$  u gasu koji se nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže na temperaturi  $T$ . Na osnovu dobijenog rezultata izračunati, smatrajući da je gas nerelativistički:

- najverovatniju energiju i pokazati da  $\epsilon_m \approx \frac{1}{2} m v_m^2$ ;
- relativnu fluktuaciju energije, i uporediti je sa relativnom fluktuacijom brzine termalnog kretanja;
- ukupan broj molekula po jedinici zapremine sa energijom većom od neke date vrednosti  $\epsilon_0$ .

## Rešenje

Broj molekula po jedinici zapremine koji imaju intenzitet brzine između  $v$  i  $v + dv$  bez obzira na smer kretanja nalazimo ako u relaciji (2.80) izvršimo integraciju po svim mogućim uglovima. Rezultat se dobija neposredno:

$$dn_v = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \, dv.$$

Uzmemo li sada u obzir da je energija jednog molekula u idealnom nerelativističkom gasu data sa  $\epsilon = \frac{1}{2} mv^2$ , nalazimo:

$$v = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}}, \quad dv = \frac{d\epsilon}{\sqrt{2m\epsilon}},$$

tako da zamenom ovih veličina u izraz za  $dn_v$  dobijamo:

$$dn_\epsilon = \frac{2n}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon} \, d\epsilon. \quad (2.85)$$

Pomoću ovog rezultata lako možemo odgovoriti na postavljena pitanja.

a) Najverovatnija energija je ona energija, za koju gustina verovatnoće  $\frac{dn_\epsilon}{d\epsilon}$  ima maksimum, tj. za koju je  $\frac{d}{d\epsilon} \left( \frac{dn_\epsilon}{d\epsilon} \right) = 0$ . Imaćemo:

$$\frac{d}{d\epsilon} \left( \frac{dn_\epsilon}{d\epsilon} \right) = \frac{2n}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \left( \frac{1}{2\sqrt{\epsilon}} - \frac{1}{kT} \sqrt{\epsilon} \right) = 0,$$

tako da je:

$$\epsilon_m = \frac{1}{2} kT. \quad (2.86)$$

Pošto je  $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ , tj.  $\frac{1}{2} m v_m^2 = kT$ , jasno je da  $\epsilon_m = \frac{1}{2} m v_m^2$ .

b) Pošto je fluktuacija vezana sa veličinom  $(\overline{\Delta \epsilon})^2 = \overline{\epsilon^2} - \bar{\epsilon}^2$ , izračunajmo najpre  $\bar{\epsilon}$  i  $\bar{\epsilon}^2$ . Imamo:

$$\bar{\epsilon} = \int_0^{\infty} \epsilon \frac{dn_\epsilon}{n} = \int_0^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \epsilon^{3/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = \frac{3}{2} kT,$$

$$\bar{\epsilon}^2 = \int_0^{\infty} \epsilon^2 \frac{dn_\epsilon}{n} = \int_0^{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \epsilon^{5/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = \frac{15}{4} (kT)^2;$$

integrale koji se pojavljuju najpodesnije je smenom  $\epsilon = kT \xi^2$  svesti na Džinsove (Jeans). Dakle:

$$(\overline{\Delta \epsilon})^2 = \bar{\epsilon}^2 - \bar{\epsilon}^2 = \frac{3}{2} (kT)^2,$$

i za relativnu fluktuaciju dobijamo:

$$\frac{\sqrt{(\overline{\Delta \epsilon})^2}}{\bar{\epsilon}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} kT}}{\frac{3}{2} kT} = \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0,82. \quad (2.87)$$

Analogna veličina za brzinu je:

$$\frac{\sqrt{(\overline{\Delta v})^2}}{\bar{v}} = \frac{\sqrt{\bar{v}^2 - \bar{v}^2}}{\bar{v}} = \frac{\sqrt{\frac{3kT}{m} - \frac{8kT}{\pi m}}}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}} = \sqrt{\frac{3\pi - 8}{8}} \approx 0,42.$$

c) Broj molekula po jedinici zapremine sa energijom većom od  $\epsilon_0$  dobijamo integracijom:

$$n(\epsilon > \epsilon_0) = \int_{\epsilon_0}^{\infty} dn_{\epsilon} = \frac{2n}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \int_{\epsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon.$$

Malo pre korišćenom smenom  $\epsilon = kT \xi^2$  ovaj se integral svodi na:

$$n(\epsilon > \epsilon_0) = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{kT}}}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi = n \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} + 1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{\epsilon_0}{kT}}\right) \right] \quad (2.88)$$

(uporedi sa zadatkom 2.27). Zapazimo da za  $\epsilon_0 \gg kT$  argument error-funkcije u nađenoj jednačini postaje vrlo veliki pa vrednost te funkcije postaje vrlo bliska jedinici tako da možemo zabeležiti i sledeći važan rezultat:

$$n(\epsilon > \epsilon_0 \gg kT) \approx \frac{2n}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}. \quad (2.89)$$

2.31. Izvesna količina idealnog gasa sa jednoatomnim molekulima je u termodinamičkoj ravnoteži i nalazi se u sudu na čijem je bočnom zidu načinjen mali otvor za spektrometrijska merenja. Gas se nalazi na dovoljno visokoj temperaturi i njegovi atomi zrače elektromagnetne talase karakteristične talasne dužine  $\lambda_0$ . Pokazati da će intenzitet spektralne linije koju registruje spektrometar  $I(\lambda)$  biti proporcionalan faktoru:

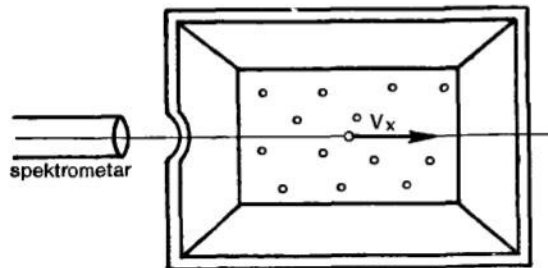
$$I(\lambda) \sim e^{-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}\right)^2},$$

gde je  $m$  masa molekula, a  $c$  je brzina svetlosti.

### Rešenje

Situacija je prikazana na slici 2.6. Osu spektrometra uzmimo za  $x$ -osu i uočimo jedan molekul sa datom vrednošću komponente brzine  $v_x$ . Usled Doplerovog efekta (Doppler), njegovo zračenje spektrometar registruje sa izmenjenom talasnom dužinom. Ova izmena iznosi:

$$\lambda = \lambda_0 \left( 1 + \frac{v_x}{c} \right).$$



Sl. 2.6.

Pošto je intenzitet emitovanog zračenja na nekoj fiksiranoj talasnoj dužini  $\lambda$  (kako ga registruje spektrometar) proporcionalan broju molekula koji se kreću brzinom nađenom rešavanjem prethodne jednačine po korespondentnoj vrednosti  $v_x$ ,

$$v_x = c \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0},$$

a broj molekula sa brzinom između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$  možemo naći iz jednačine (2.79) u zadatku 2.27. integracijom po svim vrednostima za  $v_y$  i  $v_z$ :

$$dn_{v_x} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x,$$

zaključujemo da mora biti:

$$I(\lambda) \sim e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} = e^{-\frac{mc^2}{2kT} \left( \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \right)^2}. \quad (2.90)$$

Profil spektralne linije odgovara, dakle, Gausovoj raspodeli sa karakterističnom širinom reda veličine:

$$\delta \sim \sqrt{\frac{\lambda_0^2 kT}{mc^2}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{kT}{mc^2}}.$$

Rezultat (2.90) se obično oznčava kao *doplerovski profil spektralne linije*, jer je širenje spektralne linije prouzrokovane Doplerovim efektom usled termalnog kretanja atoma koji zrače. Napomenimo da u visokotemperaturnom gasu na profil spektralne linije i na njenu širinu mogu uticati i drugi činioci (na primer, Štaikov efekt).

2.32. Slika 2.7. prikazuje eksperimentalni uređaj za proveravanje Maksvelove formule (2.30). Uređaj se sastoji od tri koaksijalna cilindra  $C_1$ ,  $C_2$  i  $C_3$ . Unutrašnji cilindar  $C_1$  je nepokretan, a cilindri  $C_2$  i  $C_3$  zajedno rotiraju istom ugaonom brzinom  $\Omega$ . Poluprečnici cilindara  $C_2$  i  $C_3$  iznose  $a$  i  $b$  respektivno; poluprečnik cilindra  $C_1$  se vrlo malo razlikuje od  $a$ . Duž zajedničke ose ovih cilindara stoji žica  $Z$  zagrevana električnim putem do temperature  $T_0$  na kojoj je isparavanje metala iz nje znatno, tako da se unutrašnjost cilindra  $C_1$  ispunjava atomima isparenog metala koji se ponašaju kao idealan gas temperature  $T_0$ . Paralelan snop atoma izlazi i u prostor između  $C_2$  i  $C_3$  u toku kratkih intervala vremena kad se uzdužni uski prorezi na omotačima  $C_2$  i  $C_3$  poklope (na slici je prikazan upravo takav trenutak). Ti atomi se talože na unutrašnjem zidu  $C_3$  i, pošto ovaj cilindar rotira a svi atomi nemaju jednake brzine, nataloženi atomi obrazuju srazmerno široku traku. Pretpostavljajući da važi Maksvelova formula (2.30), naći ugao  $\alpha$  koji odgovara mestu maksimalne debljine nataloženog sloja.

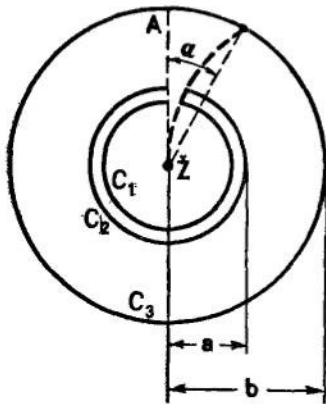
## Rešenje

Najveći broj atoma će se nataložiti na mestu koje je od tačke  $A$  naspram proreza udaljeno za ugao  $\alpha = \Omega \tau^*$ , gde je  $\tau^*$  vreme potrebno atomu sa najverovatnijom brzinom  $v_m^*$  da pređe rastojanje  $b - a$ . Dakle, možemo pisati:

$$\alpha = \Omega \tau^* = \Omega \left( \frac{v_m^*}{b - a} \right)^{-1},$$



pri čemu najverovatnija brzina atoma  $v_m^*$  u prostoru između cilindara  $C_2$  i  $C_3$  nije istovetna sa najverovatnijom brzinom  $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$  atoma unutar  $C_1$ .



Sl. 2.7.

Da bismo našli  $v_m^*$ , treba da ispitamo kako su raspoređeni atomi metala po brzinama u prostoru između rotirajućih cilindara. U tom cilju odaberimo pravac koji prolazi kroz osu cilindra i kroz prerez na  $C_1$  za  $z$ -osu, i posmatrajmo situaciju u trenutku kad su se oba preseza poklopila, tj. kad atomi metala mogu izlaziti u prostor između  $C_2$  i  $C_3$ . Formula (2.84) daje broj molekula, sa intenzitetom brzine između  $v$  i  $v+dv$  i pravcem kretanja koji sa ovako odabranom  $z$ -osom zaklapa ugao između  $\theta$  i  $\theta+d\theta$ , koji u jedinici vremena padaju na jedinicu površine preseza. Množenjem tog izraza sa proizvodom veličine površine preseza  $\Delta S$  i vremena  $\Delta t$  u toku koga molekuli mogu proći kroz oba preseza dobijamo broj molekula koji uspevaju da izađu iz oblasti unutar  $C_1$ :

$$dn = 2\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \sin\theta \cos\theta dv d\theta (\Delta S \Delta t).$$

Integriranjem po svim uglovima od 0 do  $\frac{\pi}{2}$  dobijamo da su intenziteti brzina molekula izašlih iz  $C_1$  raspoređeni po formuli:

$$dn^* = \pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv (\Delta S \Delta t). \quad (2.91)$$

Osnovna razlika je u tome što se pojavio faktor  $v^3$  umesto faktora  $v^2$  koji postoji u raspodeli po brzinama unutar  $C_1$ . Najverovatnija brzina se dobija nalaženjem maksimuma ovog izraza i, kao što je lako proveriti, iznosi:

$$v_m^* = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

tako da traženi ugao ima vrednost:

$$\alpha = \Omega(b-a) \sqrt{\frac{m}{3kT_0}}, \quad (2.92)$$

u krajnjem rezultatu je za temperaturu stavljena zadana vrednost  $T_0$ .

2.33. Disk poluprečnika  $R$  kreće se konstantnom brzinom  $u$  kroz idealan gas temperature  $T$ . Gas se sastoji od molekula mase  $m$  i koncentracije  $n$ . Pravac kretanja diska je normalan na njegovu ravan. Izračunati silu otpora kojom se gas suprotstavlja kretanju diska, uzimajući da je masa diska znatno veća od mase molekula gasa, tako da se molekuli pri sudaru sa diskom elastično odbijaju bez promene intenziteta impulsa.

### Rešenje

Neka je (slika 2.8) normala na disk uzeta za z-osu. Prema zadatku, brzina kretanja diska je, onda,  $\vec{u} = u \vec{e}_z$ . Podesno je iz laboratorijskog sistema, u kome gas miruje a disk se kreće, preći u sistem reference, u kome je disk u miru. Formulu (2.30) treba za ovaj slučaj izmeniti na sledeći način:

$$dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} [v_x^2 + v_y^2 + (v_z + u)^2]} dv_x dv_y dv_z, \quad (2.93)$$

jer srednja brzina molekula gasa u pokretnom

sistemu reference iznosi  $-u \vec{e}_z$  a ne nula. Broj molekula po jedinici zapremine sa brzinama između  $v_z$  i  $v_z + dv_z$ , bez obzira na vrednosti ostalih dveju komponenta brzine, dobija se integracijom po irelevantnim veličinama i iznosi:

$$dn' = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2kT} (v_z + u)^2} dv_z.$$

Sila, kojom ovi molekuli padajući sa gornje strane, deluju na disk dobija se kao u zadatku 2.29. i data je izrazom:

$$dF_g = -S \cdot 2 m v_x \cdot v_z dn'$$

pa se za ukupnu silu sa gornje strane diska integracijom dobija:

$$F_g = -2 m S n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^0 v_z^2 e^{-\frac{m}{2kT} (v_z + u)^2} dv_z.$$

Integracija po  $v_z$  vrši se od  $-\infty$  do nule, jer samo molekuli čije z-komponente brzine  $v_z$  imaju vrednosti u tom intervalu padaju na disk s gornje strane. Sličnim rezonovanjem sa za ukupnu silu kojom padajući molekuli deluju na disk s donje strane nalazi:

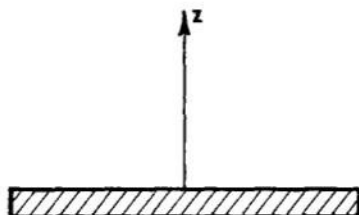
$$F_d = +2 m S n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{+\infty} v_z^2 e^{-\frac{m}{2kT} (v_z + u)^2} dv_z,$$

te rezultanta ovih sila iznosi:

$$F = -2 m S n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left[ \int_{-\infty}^0 v_z^2 e^{-\frac{m}{2kT} (v_z + u)^2} dv_z - \int_0^{+\infty} v_z^2 e^{-\frac{m}{2kT} (v_z + u)^2} dv_z \right].$$

Radi olakšavanja daljeg izračunavanja, uvedimo oznaku:

$$\alpha = \frac{u}{v_m} = u \sqrt{\frac{m}{2kT}},$$



Sl. 2.8.

gde je  $v_m$  najverovatnija brzina Maksvelove raspodele, i u oba integrala uvedimo smenu  $v_z + u = v_m \xi$ . Nakon ovih transformacija nalazimo:

$$\begin{aligned} F &= -\frac{2mnSv_m^2}{\sqrt{\pi}} \left[ \int_{-\infty}^{\alpha} (\xi - \alpha)^2 e^{-\xi^2} d\xi - \int_{\alpha}^{+\infty} (\xi - \alpha)^2 e^{-\xi^2} d\xi \right] = \\ &= -\frac{2mnSv_m^2}{\sqrt{\pi}} \left[ \int_{-\infty}^{\alpha} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi - \int_{\alpha}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi - 2\alpha \int_{-\infty}^{\alpha} \xi e^{-\xi^2} d\xi + \right. \\ &\quad \left. + 2\alpha \int_{\alpha}^{+\infty} \xi e^{-\xi^2} d\xi + \alpha^2 \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-\xi^2} d\xi - \alpha^2 \int_{\alpha}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right]; \end{aligned}$$

u poslednjoj jednakosti integrandi su napisani u razvijenom obliku uz istovremeno pregrupisanje integrala. Pri računanju prva dva integrala se može primeniti parcijalna integracija:

$$\int \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi = -\frac{1}{2} \xi e^{-\xi^2} + \int e^{-\xi^2} d\xi,$$

dok je izračunavanje druga dva integrala elementarno. Tako se dobija:

$$F = -\frac{2mnSv_m^2}{\sqrt{\pi}} \left[ \alpha e^{-\alpha^2} + \left( \alpha^2 + \frac{1}{2} \right) \left( \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-\xi^2} d\xi - \int_{\alpha}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi \right) \right].$$

Preostali integrali se mogu dovesti u vezu sa eror-funkcijom, definisanom u zadatku 2.27. Zaista:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-\xi^2} d\xi &= \int_{-\infty}^0 e^{-\xi^2} d\xi + \int_0^{\alpha} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} + \int_0^{\alpha} e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\pi} [1 + \Phi(\alpha)]; \\ \int_{\alpha}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi &= \int_0^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi - \int_0^{\alpha} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} - \int_0^{\alpha} e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\pi} [1 - \Phi(\alpha)]. \end{aligned}$$

Pri dobijanju ovih jednakosti bilo je uzeto u obzir da je:

$$\int_{-\infty}^0 e^{-\xi^2} d\xi = \int_0^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}.$$

Prema tome, izraz za silu postaje:

$$F = -\frac{2mnSv_m^2}{\sqrt{\pi}} \left[ \alpha e^{-\alpha^2} + \sqrt{\pi} \left( \alpha^2 + \frac{1}{2} \right) \Phi(\alpha) \right], \quad (2.94)$$

što i predstavlja traženi rezultat. Čitaocu se ostavlja da, kao samostalnu vežbu, razmotri slučajeve vrlo malih i vrlo velikih brzina kretanja diska kroz gas ( $\alpha \ll 1$  i  $\alpha \gg 1$  respektivno) i da pokaže da je u prvom slučaju otporna sila proporcionalna prvom stepenu brzine  $u$ , a u drugom slučaju proporcionalna kvadratu ove veličine.

2.34. *Monomolekularni film neke hidrofobne supstance obrazovan na površini vode ponaša se kao idealan dvodimenzionalan gas. Naći raspodelu njegovih molekula po brzinama i po energijama i na osnovu ovoga izračunati najverovatniju brzinu i najverovatniju energiju, kao i relativne fluktuacije brzine i energije.*

### Rešenje

Ponavljajući probabilističko rezonovanje navedeno pri izvođenju jednačine (2.30), samo u dvodimenzionalnom slučaju koji nas ovde interesuje, zaključujemo da funkcija raspodele molekula po brzinama mora biti oblika:

$$f(v_x, v_y) = A e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2)},$$

gde je  $A$  konstanta koju ćemo odrediti iz uslova  $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f dv_x dv_y = n$ , a  $n$  je broj molekula po jedinici površine. Nije teško proveriti da rezultat glasi:

$$f(v_x, v_y) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2)}. \quad (2.95)$$

Pređemo li još u polarne koordinate u brzinskom prostoru ( $v_x = v \cos \varphi$ ,  $v_y = v \sin \varphi$ ,  $dv_x dv_y = v dv d\varphi$ ) i prointegriramo po uglovima, dobijamo broj molekula po jedinici površine koji imaju intenzitet brzine između  $v$  i  $v + dv$ :

$$dn = 2\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v dv. \quad (2.96)$$

Na osnovu ovog rezultata nalazimo najverovatniju brzinu iz uslova:

$$\frac{d}{dv} \left( \frac{dn}{dv} \right) = 2\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \left( 1 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0, \quad \text{tj. } v_m = \sqrt{\frac{kT}{m}}, \quad (2.97)$$

a isto tako i srednju brzinu i srednji kvadrat brzine:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \frac{dn}{n} = 2\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right) \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}, \quad (2.98)$$

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 \frac{dn}{n} = 2\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right) \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{2kT}{m}, \quad (2.99)$$

tako da se za relativnu fluktuaciju brzine dobija:

$$\frac{\sqrt{(\Delta v)^2}}{\bar{v}} = \frac{\sqrt{\bar{v}^2 - v^2}}{\bar{v}} = \sqrt{\frac{4 - \pi}{\pi}} \approx 0,52. \quad (2.100)$$

Stavljajući u (2.96)  $v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$ , gde je  $\varepsilon$  energija jednog posmatranog molekula, dobićemo:

$$dn_\varepsilon = -\frac{n}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \quad (2.101)$$

što predstavlja dvodimenzionalni analogon jednačine (2.85) iz zadatka 2.30. Ova funkcija nema maksimum, te se ne može govoriti o najverovatnijoj energiji. Srednja energija i srednji kvadrat energije su:

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon \frac{dn_\varepsilon}{n} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = kT, \quad (2.102)$$

$$\bar{\varepsilon}^2 = \int_0^\infty \varepsilon^2 \frac{dn_\varepsilon}{n} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = 2(kT)^2 \quad (2.103)$$

tako da se za relativnu fluktuaciju energije nalazi:

$$\frac{\sqrt{(\Delta \varepsilon)^2}}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\sqrt{\bar{\varepsilon}^2 - \varepsilon^2}}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\sqrt{2(kT)^2 - (kT)^2}}{kT} = 1. \quad (2.104)$$

2.35. Za monomolekularni film obrazovan od hidrofobnih molekula, koji se kreću po površini vode kao dvodimenzionalan gas razmotren u prethodnom zadatku, naći broj udara molekula na jedinicu granične linije u jedinici vremena i »pritisak« koji potiče od ovih udara.

### R e š e n j e

Rezonovanje je analogno onome u zadatku 2.28. Usmerimo  $x$ -osu normalno na graničnu liniju i orijentišimo je u unutrašnjost gasa. Posmatrajmo molekule sa komponentom brzine između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$ , bez obzira na vrednost druge komponente. Njihov broj po jedinici površine se dobija integracijom jednačine (2.95) po  $v_y$ , i iznosi:

$$dn' = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

U jedinici vremena do granične linije doprevaju svi oni molekuli koji se nalaze u paralelogramu osnove jednake jedinici i visine  $v_x$ :

$$dv = v_x dn' = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x. \quad (1.105)$$

Ukupan broj udara molekula o jedinicu granične linije u jedinici vremena naći ćemo integracijom:

$$\nu = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{1}{\pi} n \bar{v}. \quad (2.106)$$

Svaki od molekula datih jednačinom (2.105) prilikom sudara sa graničnom linijom predaje ovoj impuls  $2 m v_x$  (pod pretpostavkom da je taj sudar elastičan), tako da se za pritisak nalazi:

$$p = \int_0^{\infty} 2 m v_x dv = 2 m n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = nkT, \quad (2.107)$$

dakle rezultat analogan onome u trodimenzionalnom slučaju (treba, međutim, imati na umu da ovde  $n$  znači broj molekula po jedinici površine, a ne po jedinici zapremine).

2.36. Naći broj parova molekula po jedinici zapremine idealnog gasa sa Maksvelovom raspodelom (2.30), kod kojih se brzina  $r$  e l a t i v n o g kretanja nalazi između zadanih vrednosti  $v_r$  i  $v_r + dv_r$  i na osnovu ovoga naći najverovatniju brzinu relativnog kretanja kao i relativnu fluktuaciju ove brzine. Izračunati takođe broj parova molekula sa e n e r g i j o m relativnog kretanja između  $\varepsilon_r$  i  $\varepsilon_r + d\varepsilon_r$ , te utvrditi kolika je najverovatnija energija i relativna fluktuacija energije relativnog kretanja.

### R e š e n j e

Relacija  $dn = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$  daje broj molekula po jedinici zapremine sa brzinama čije komponente leže između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  i  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  i  $v_z + dv_z$ . Deljenjem sa ukupnim brojem molekula u jedinici zapremine odatle bismo dobili verovatnoću da jedan molekul u gasu ima brzinu sa navedenim komponentama.

Dakle, verovatnoća da jedan molekul gasa ima brzinu oko  $\vec{v}_1$  iznosi:

$$dP_1 = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v_1^2}{2kT}} d^3 \vec{v}_1,$$

gde je  $d^3 \vec{v}_1$  skraćena oznaka za  $dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z}$ . Slično tome, verovatnoća da jedan molekul ima brzinu oko  $\vec{v}_2$  je:

$$dP_2 = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v_2^2}{2kT}} d^3 \vec{v}_2.$$

Verovatnoća da uočeni molekuli *istovremeno* imaju navedene brzine će biti data proizvodom gornjih verovatnoća, jer u idealnom gasu brzina jednog molekula je potpuno nezavisna od brzine ostalih. Dakle:

$$dP = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^3 e^{-\frac{m(v_1^2 + v_2^2)}{2kT}} d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}_2. \quad (2.108)$$

Podesno je napisani izraz transformisati uvođenjem relativne brzine uočenog para molekula  $\vec{v}_r$  i brzine njihovog centra masa  $\vec{u}$ ; ove veličine su definisane kao:

$$\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2, \quad \vec{u} = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2);$$

$$\vec{v}_1 = \vec{u} + \frac{1}{2}\vec{v}_r, \quad \vec{v}_2 = \vec{u} - \frac{1}{2}\vec{v}_r.$$

Lako se može pokazati da je:

$$d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}_2 = \frac{\partial(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}{\partial(v_{rx}, v_{ry}, v_{rz}, u_x, u_y, u_z)} d^3\vec{v}_r d^3\vec{u} = d^3\vec{v}_r d^3\vec{u},$$

er se direktnim izračunavanjem može proveriti da je vrednost napisanog jakobijana jednaka jedinici. Isto tako se direktno nalazi:

$$v_1^2 + v_2^2 = \left(\vec{u} + \frac{1}{2}\vec{v}_r\right)^2 + \left(\vec{u} - \frac{1}{2}\vec{v}_r\right)^2 = 2u^2 + \frac{1}{2}v_r^2,$$

tako da se relacija (2.108) prepisuje kao:

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{m}{2kT}\left(2u^2 + \frac{1}{2}v_r^2\right)} d^3\vec{v}_r d^3\vec{u}. \quad (2.109)$$

Ovo je verovatnoća da jedan par molekula ima brzinu relativnog kretanja između  $\vec{v}_r$  i  $\vec{v}_r + d\vec{v}_r$ , a brzinu centra masa između  $\vec{u}$  i  $\vec{u} + d\vec{u}$ . Nas interesuje samo verovatnoća da jedan par molekula ima relativnu brzinu  $u$  u uočenom diferencijalnom intervalu, bez obzira na brzinu centra masa. Prointegrićemo, dakle, gornji izraz po svim brzinama  $\vec{u}$  i tako dobiti (integrali koji se pojavljuju su Poasonovi):

$$dP' = \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv_r^2}{4kT}} d^3\vec{v}_r. \quad (2.110)$$

Odavde možemo dalje naći i verovatnoću da *intenzitet* relativne brzine para molekula bude između  $v_r$  i  $v_r + dv_r$ . U tom cilju treba preći u sferne koordinate (tj. staviti  $v_{rx} = v_r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $v_{ry} = v_r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $v_{rz} = v_r \cos \theta$ ,  $d^3\vec{v}_r = dv_{rx} dv_{ry} dv_{rz} = v_r^2 \sin \theta dv_r d\theta d\varphi$ ) i prointegrirati po uglovima koji ovde predstavljaju irelevantne promenljive. Tako se dobija, kako je lako proveriti:

$$dW = 4\pi \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv_r^2}{4kT}} v_r^2 dv_r. \quad (2.111)$$

Pošto je broj parova molekula u jedinici zapremine  $n(n-1) \approx n^2$ , ako je  $n$  broj molekula po jedinici zapremine, množenjem gornje verovatnoće sa  $n^2$  dobićemo traženi broj parova molekula. Eksplicitan rezultat za ovu veličinu ćemo izostataviti.

Iz (2.111) lako nalazimo najverovatniju brzinu relativnog kretanja, na osnovu uslova  $\frac{d}{dv_r} \left( \frac{dW}{dv_r} \right) = 0$ . Rezultat je:

$$(v_r)_m = \sqrt{2} v_m \quad (2.112)$$

Takođe možemo neposredno naći srednju brzinu i srednji kvadrat brzine:

$$\bar{v}_r = \int_0^{\infty} v_r dW = \sqrt{2} \bar{v},$$

$$\bar{v}_r^2 = \int_0^{\infty} v_r^2 dW = 2 \bar{v}^2,$$

tako da za relativnu fluktuaciju brzine nalazimo:

$$\frac{\sqrt{(\Delta v_r)^2}}{\bar{v}_r} = \frac{\sqrt{2 \bar{v}^2 - 2 \bar{v}^2}}{\sqrt{2} \bar{v}} = \frac{\sqrt{\bar{v}^2 - \bar{v}^2}}{\bar{v}} \approx 0,42, \quad (2.113)$$

što je istovetno sa relativnom fluktuacijom brzine jednog molekula gasa, nađenom u zadatku 2.30.

Energija relativnog kretanja idealnog gasa iznosi  $\epsilon_r = \frac{1}{2} \mu v_r^2$ , gde je  $\mu = \frac{1}{2} m$  redukovana masa posmatranog para molekula. Stavimo li u (2.111)  $v_r = \sqrt{\frac{4 \epsilon_r}{m}}$  i  $dv_r = \frac{1}{\sqrt{m}} \frac{d\epsilon_r}{\sqrt{\epsilon_r}}$ , dobijamo verovatnoću da jedan par molekula ima energiju relativnog kretanja između  $\epsilon_r$  i  $\epsilon_r + d\epsilon_r$ :

$$dW_{\epsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon_r}{kT}} \sqrt{\epsilon_r} d\epsilon_r. \quad (2.114)$$

Ovo je istovetno sa verovatnoćom koja proizlazi iz jednačine (2.85) u zadatku 2.30 za jedan molekul idealnog gasa, tako da se za relativnu fluktuaciju energije relativnog kretanja dobija ponovo 0,82.

2.37. Naći srednje vreme slobodnog kretanja i srednju dužinu slobodnog puta za molekule idealnog gasa sa Maksvelovom raspodelom po brzinama. Pri ovom molekule smatrati kao idealno krute sfere poluprečnika  $a$ .

## R e š e n j e

Tražene veličine su u vezi sa tzv. kolizijom frekvencijom, tj. brojem sudara koje pretrpi u jedinici vremena jedan uočeni molekul. Posmatrajmo najpre onu grupu molekula u gasu, u odnosu na koje se uočeni molekul kreće brzinom  $v_r$ . Radi jednostavnosti, možemo pretpostaviti da svi molekuli ove grupe miruju i predstavljaju materijalne tačke, dok se uočeni molekul kreće brzinom  $v_r$  i ima poluprečnik  $2a$  (naime,  $2a$  je najmanje rastojanje na koje krute sfere poluprečnika



$a$  mogu da se međusobno približe). U jedinici vremena taj molekul pređe rastojanje  $v_r$  i »zakači« pri tom sve molekule posmatrane grupe koji se nalaze u cilindru zapremine  $(2a)^2 \pi v_r$ . Dakle:

$$\begin{aligned} dv &= (2a)^2 \pi v_r \cdot n dW = \\ &= 4 \pi^2 n (2a)^2 \left( \frac{m}{4\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_r^2}{4kT}} v_r^3 dv_r \end{aligned}$$

predstavlja, u skladu sa jednačinom (2.111) iz prethodnog zadatka, broj sudara koje pretrpi posmatrani molekul sa onim molekulima gasa u odnosu na koje se on kreće brzinom  $v_r$ . Integracijom po svim brzinama relativnog kretanja odavde dobijamo kolizionu frekvenciju:

$$v = 4 \pi n (2a)^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad (2.115)$$

Veličina  $\sigma = \pi (2a)^2$  se zove *poprečni presek za elastično rasejanje* (u slučaju idealno krutih sfera); to je površina zamišljenog kruga opisanog oko centra uočenog molekula i karakterističnog za njegovu interakciju sa drugim molekulima, jer kad god trajektorija centra nekog drugog molekula preseče ovaj krug dolazi do sudara. Uvodeći srednju brzinu relativnog kretanja nađenu u prethodnom zadatku,  $\bar{v}_r = \sqrt{2} \bar{v} = \sqrt{\frac{16 kT}{\pi m}}$ , možemo za kolizionu frekvenciju pisati:

$$v = n \sigma \bar{v}_r \quad (2.116)$$

Srednje vreme slobodnog kretanja je, onda,  $\tau = \frac{1}{v}$  a srednja dužina slobodnog puta se dobija po formuli:

$$\lambda = \bar{v} \tau = \frac{\bar{v}}{n \sigma \bar{v}_r} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad (2.117)$$

Treba zapaziti da se srednja dužina slobodnog puta (često se kaže i »srednja slobodna putanja«) izračunava kao  $\bar{v} \tau$  a ne  $\bar{v}_r \tau$ , jer se uočeni molekul kreće kroz gas, između dva sudara, srednjom brzinom  $\bar{v}$ .

2.38. *Posmatrati ogledalo čije su razmere manje od srednje dužine slobodnog puta molekula gasa u kome ogledalo visi na tankoj elastičnoj žici. Gas je po pretpostavci idealan i ima određenu temperaturu  $T$  i pritisak  $p$ , a ogledalo se obrće oko žice na kojoj visi konstantnom ugaonom brzinom  $\omega$ . Pokazati da usled sudara sa molekulima gasa na ogledalo deluje moment sila intenziteta —  $\zeta \omega$ , pri čemu je koeficijent trenja  $\zeta$  određen izrazom:*

$$\zeta = \frac{2 m \bar{v} p I}{\sigma k T},$$

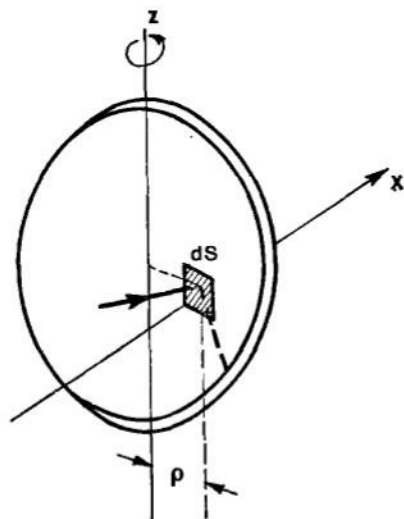
u kome je  $I$  moment inercije ogledala,  $\sigma$  masa jedinice njegove površine,  $m$  je masa molekula gasa i  $\bar{v}$  je srednja brzina njihovog termalnog kretanja. Ugaona brzina obrtanja ogledala je dovoljno mala tako da nijedna tačka ogledala nema linearnu brzinu veću od najverovatnije brzine molekula.

## Rešenje

Istaknimo najpre da kad bi ogledalo imalo razmere veće od srednje dužine slobodnog puta molekula gasa, onda bi njegovo obrtanje izazvalo makroskopsko kretanje (proticanje) gasa, što bi moralo biti uzeto u obzir. Pod uslovima zadatka, međutim, ogledalo ne remeti Maksvelovu raspodelu (2.30) molekula po brzinama. Neka je  $dS$  jedan element površine ogledala (slika 2.9) i neka je  $\rho$  njegovo rastojanje od ose obrtanja ogledala. To znači da se taj element površine kreće brzinom  $\omega \rho$  koja je normalna na osu rotacije; taj pravac uzмимо za  $z$ -osu. Rezonujući kao u zadacima 2.28 i 2.33, nalazimo da je broj molekula koji u jedinici vremena padnu na  $dS$  i imaju brzine između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$  dat zrazom:

$$d\nu' = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} (v_x - \omega \rho) dv_x dS,$$

analognim jednačini (2.83). Svaki od ovih molekula predaju ogledalu impuls  $-2m(v_x - \omega \rho)$ ; pretpostavljamo da je masa ogledala znatno veća od mase molekula, usled čega se intenzitet brzine molekula pri sudaru sa ogledalom ne menja. Moment impulsa koji usled ovoga prima ogledalo je, dakle:



Sl. 2.9

$$dM = 2mn \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} (v_x - \omega \rho)^2 \rho dv_x dS.$$

Da bismo na osnovu ovoga rezultata našli ukupni moment impulsa koji deluje na ogledalo, prointegriraćemo po celoj površini ogledala  $S$  i po svim brzinama  $v_x$ . Pri tom treba imati na umu da molekuli za koje je  $v_x$  između  $+\infty$  i  $\omega \rho$  (ovo je brzina kretanja samog elementa površine ogledala  $dS$ ), saopštavaju ogledalu moment impulsa u pravcu pozitivne  $z$ -ose, a molekuli sa brzinama  $v_x$  između  $\omega \rho$  i  $-\infty$  u pravcu negativne. Totalni moment impulsa u pravcu pozitivne  $z$ -ose (smeru ose rotacije ogledala) će biti:

$$M_z = -2mn \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_S \rho dS \left[ \int_{-\infty}^{\omega \rho} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} (v_x - \omega \rho)^2 dv_x - \int_{\omega \rho}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} (v_x - \omega \rho)^2 dv_x \right].$$

Integracija po  $v_x$  je analogna onoj u zadatku 2.33. Uvedemo li i ovde najverovatniju brzinu  $v_m = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$  i bezdimenzionalne veličine  $\xi = \frac{v_x}{v_m}$ ,  $\alpha = \frac{\omega \rho}{v_m}$  gornji izraz možemo prepisati kao;

$$M_z = -\frac{2mnv_m^2}{\sqrt{\pi}} \int_S \rho dS \left[ \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-\xi^2} (\xi - \alpha)^2 d\xi - \int_{\alpha}^{+\infty} e^{-\xi^2} (\xi - \alpha)^2 d\xi \right] =$$

$$= -\frac{2mnv_m^2}{\sqrt{\pi}} \int_S \rho dS \left[ \alpha e^{-\alpha^2} + \sqrt{\pi} \left( \alpha^2 + \frac{1}{2} \right) \Phi(\alpha) \right].$$

Poslednji rezultat je napisan direktno, na osnovu jednačine (2.94). Pošto je prema zadatku ugaona brzina dovoljno mala, tako da važi uslov  $\alpha \ll 1$ , što ima za posledicu  $\Phi(\alpha) \approx 0$  i  $\alpha e^{-\alpha^2} \approx \alpha$ , izraz za  $M_z$  postaje aproksimativno:

$$M_z \approx -\frac{2mnv_m^2}{\sqrt{\pi}} \int_S \alpha \rho dS = -mnv \frac{\omega}{\sigma} \int_S \sigma \rho^2 dS:$$

u poslednjem izrazu je uzeto u obzir da je  $\frac{2v_m}{\sqrt{\pi}} = \bar{v}$  i uvedena je površinska gustina ogledala  $\sigma$  da bi integral postao jednak momentu inercije. Ovde je potrebno još iskoristiti relaciju  $p = nkT$  da bi se dobio rezultat koji traži zadatak.

2.39. *Raspodela elektrona po impulsima može u jonizovanom gasu znatno odstupati od Maksvelove, i pod određenim eksperimentalnim uslovima dobija oblik:*

$$f(p_x, p_y, p_z) = A e^{-\frac{1}{p_0^4} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^2},$$

gde je  $p_0$  neki karakteristični impuls za datu raspodelu, a  $A$  je faktor koji treba odrediti iz uslova normiranja  $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = n$  ( $n$  je broj elektrona po jedinici zapremine). Naći za ovu raspodelu broj udara elektrona po jedinici granične površine u jedinici vremena i elektronski pritisak, tretirajući elektrone kao nerelativističke i neinteragujuće čestice. Rezultate je najpodesnije izraziti pomoću Ojlerove gama-funkcije:

$$\Gamma(x+1) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^x dt.$$

### Rešenje

Nađimo najpre faktor normiranja  $A$ . Prelaskom u sferne koordinate pri integraciji po impulsima (raspodela čestica po impulsima je očevitno ekvivalentna do sada razmatranim slučajevima raspodele po brzinama) dobijamo:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{1}{p_0^4} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^2} dp_x dp_y dp_z = 4\pi A \int_0^{\infty} p^2 e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} dp.$$

Pomoću smene  $p = p_0 \xi^{1/4}$  dobijamo dalje:

$$n = 4\pi A p_0^3 \int_0^{\infty} e^{-\xi} \cdot \xi^{1/2} \cdot \frac{1}{4} \xi^{-3/4} d\xi = \pi A p_0^3 \int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^{-1/4} d\xi = \pi A p_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right),$$

tako da se za normalizacioni faktor nalazi:

$$A = \frac{n}{\pi p_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)},$$

Prema tome, broj elektrona u jedinici zapremine posmatrane sredine sa komponentama impulsa između  $p_x$  i  $p_x + dp_x$ ,  $p_y$  i  $p_y + dp_y$ ,  $p_z$  i  $p_z + dp_z$  biće:

$$dn = \frac{n}{\pi p_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} dp_x dp_y dp_z, \quad (2.118)$$

a ako pređemo u sferne koordinate i prointegriramo po  $\varphi$  dobićemo broj elektrona po jedinici zapremine sa intenzitetom impulsa između  $p$  i  $p + dp$  i pravcem kretanja određenim uglovima između  $\theta$  i  $\theta + d\theta$  u odnosu na neki fiksiran pravac uzet za z-osu (na primer, u odnosu na normalu na graničnu površinu). Pozivajući se na sliku 2.5. i rezonujući kao u zadacima 2.28. i 2.29. dobijamo ukupan broj udara elektrona u jedinici vremena i po jedinici granične površine:

$$v = \frac{n}{\pi p_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} 2\pi (v \cos \theta) (e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} p^2 \sin \theta dp d\theta), \quad (2.119)$$

i impuls koji oni saopštavaju graničnoj površini (pritisak):

$$P = \frac{n}{\pi p_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} 2\pi (v \cos \theta) (2p \cos \theta) (e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} p^2 \sin \theta dp d\theta). \quad (2.120)$$

Da bi se integracija mogla dovršiti, treba iskoristiti vezu između impulsa i brzine. Prema zadatku, elektroni se mogu smatrati kao nerelativističke čestice, tako da se može staviti  $p = mv$ , nakon čega se iz gornjih relacija dobija:

$$v = \frac{2n}{mp_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^\infty p^3 e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} dp = \frac{np_0}{4m \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)},$$

$$P = \frac{4n}{m^2 p_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty p^4 e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} dp = \frac{1}{3} n \frac{p_0^2}{m^2} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}.$$

Čitaocu se ostavlja za samostalnu vežbu da razmotri kako će se nađeni rezultati izmeniti ako, pri istoj funkciji raspodele, elektroni nisu nerelativističke već relativističke čestice tako da za vezu između brzine i impulsa treba uzeti ne  $v = \frac{p}{m}$ ,

već  $v = \frac{cp}{\sqrt{m^2 c^2 + p^2}}$ . Funkcija raspodele razmatrana u ovom zadatku je u literaturi poznata kao *Drojveštejnova raspodela* (Druyvestein).

2.40. *Da li je odnos između srednjeg i najverovatnijeg impulsa nerelativističkih elektrona razmotrenih u prethodnom zadatku veći ili manji od odgovarajućeg odnosa u slučaju Maksvelove raspodele?*

**R e š e n j e**

U slučaju Maksvelove raspodele srednji i najverovatniji impuls su dati poznatim izrazom:

$$\bar{p} = m\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi} mkT}, \quad p_m = mv_m = \sqrt{2mkT},$$

tako da traženi odnos ima numeričku vrednost:

$$\left(\frac{\bar{p}}{p_m}\right)_M = \sqrt{\frac{8}{2\pi}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \approx 1,13.$$

Za raspodelu iz prethodnog zadatka, na osnovu relacije (2.118) možemo pisati, prelaskom u sferne koordinate i integracijom po uglovima:

$$dn = \frac{4n}{p \Gamma_0^3 \left(\frac{3}{4}\right)} e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} p^2 dp.$$

Najverovatniji impuls nalazimo iz uslova  $\frac{d}{dp} \left(\frac{dn}{dp}\right) = 0$ , koji daje:

$$p_m = \frac{1}{\sqrt[4]{2}} p_0,$$

dok srednji impuls dobijamo izračunavanjem integrala:

$$\bar{p} = \int_0^{\infty} p \frac{dn}{n} = \frac{4}{p_0^3 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \int_0^{\infty} p^3 e^{-\frac{p^4}{p_0^4}} dp = \frac{p_0}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)}.$$

Odnos ovih veličina je:

$$\left(\frac{\bar{p}}{p_m}\right)_D = \frac{\sqrt[4]{2}}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \approx 0,97,$$

što znači da je kod Drojveštejnove raspodele posmatrani odnos manji.

### 3. FAZNI PROSTOR

Makroskopski sistem koji se sastoji od  $N$  čestica u dinamičkom pogledu se najiscrpnije opisuje skupom svojih generalisanih koordinata  $q_i$  i njima konjugovanih generalisanih impulsa  $p_i$ . Radi određenosti, uzećemo da su posmatrane čestice slobodne, tako da indeks  $i$  uzima vrednost od 1 do  $3N$ . Generalisane koordinate i generalisani impulsi su funkcije vremena i početnih uslova:

$$\begin{aligned}q_i &= q_i(t, q_1^0, q_2^0, \dots, q_{3N}^0, p_1^0, p_2^0, \dots, p_{3N}^0), \\p_i &= p_i(t, q_1^0, q_2^0, \dots, q_{3N}^0, p_1^0, p_2^0, \dots, p_{3N}^0),\end{aligned}\tag{3.1}$$

i određuju se, bar u principu, integracijom Hamiltonovih jednačina, koje imaju oblik:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.\tag{3.2}$$

Prema terminologiji teorijske mehanike kaže se da skup funkcija (3.1) određuje *dinamičko stanje* posmatranog sistema, dok je u statističkoj fizici uobičajeniji naziv *mikroskopsko stanje* (kraće, *mikrostanje*). Apstraktni  $6N$ -dimenzionalni prostor čije su koordinate  $q_i$  i  $p_i$  i u kome je uvedena Euklidova metrika:

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{3N} dq_i^2 + \sum_{i=1}^{3N} dp_i^2,\tag{3.3}$$

zovemo *fazni prostor*. Dinamičko stanje sistema se u ovom prostoru može prikazati u svakom trenutku vremena tzv. *faznom tačkom* sa koordinatama  $M(q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ . Koordinate ove tačke se menjaju sa vremenom, u skladu sa jednačinama (3.1), tj. fazna tačka opisuje jednu  $6N$ -dimenzionalnu liniju, *faznu trajektoriju*.

Ukoliko je broj čestica  $N$  u posmatranom sistemu veliki (a to je redovno slučaj kod fizičkih sistema od interesa u statističkoj fizici), tačan oblik funkcija (3.1) nije poznat. To je dobrim delom uslovljeno tehničkom nemogućnošću rešavanja sistema (3.2) koji se u tom slučaju sastoji od ogromnog broja simultanih diferencijalnih jednačina. No, tačan oblik rešenja i nije od većeg interesa, jer je u principu nemoguće poznavati početne uslove za svaku česticu ponaosob. Usled toga se u statističkoj fizici usvaja drukčiji prilaz. Posmatraju se skupovi identičnih fizičkih sistema, koji se međusobno razlikuju samo po početnim uslovima čestica, tzv.

*ansamblu fizičkih sistema*, pa se makroskopske veličine karakteristične za sistem izračunavaju usrednjavanjem odgovarajućih mikroskopskih veličina po ansamblu. Da bi se ovo usrednjavanje moglo efektivno izvršiti, posmatranom ansamblu fizičkih sistema se pridružuje skup njihovih faznih tačaka, tzv. *fazni ansambl*, nakon čega se sva izračunavanja vrše na ovom faznom ansamblu.

U toku vremena fazni ansambl se kreće kroz fazni prostor, jer se svaka fazna tačka pomera duž svoje fazne trajektorije. Fazne trajektorije se ne mogu seći, jer klasični princip kauzalnosti zahteva da je vremenska evolucija sistema jednoznačno određena početnim uslovima, a ovi su za svaki sistem koji pripada datom ansamblu različiti. Ovo kretanje faznih tačaka ispoljava izvesnu analogiju sa kretanjem molekula fluida, zbog čega se slikovito govori o »faznom fluidu« posmatranog ansambla i koriste se hidrodinamički pojmovi i termini. Pri uspostavljanju ove hidrodinamičke analogije, pojmu molekula kod fluida odgovara pojam *elementarne fazne ćelije* u faznom fluidu. Pod ovim podrazumevamo toliko malu zapreminu faznog prostora, da *geometrijske* tačke unutar nje odgovaraju mikrostanjima koja se ne mogu međusobno razlikovati. Dopuštanje da se mikrostanja prikazana različitim tačkama u faznom prostoru u nekim slučajevima ne mogu razlikovati nije svojstvena klasičnoj mehanici, ali se uvođenje elementarne fazne ćelije pokazalo kao neophodno, i to ne samo radi uspostavljanja hidrodinamičke analogije, o kojoj je ovde reč, već i iz daleko dubljih razloga, na primer, radi dobijanja korektnog izraza za entropiju. Međutim, ako imamo u vidu kvantnomehaničke Hajzenbergove relacije neodređenosti, postojanje elementarne fazne ćelije postaje sasvim očevidno, i njena veličina je  $\Delta \tau_0 = h^{3N}$ , gde je  $h$  Plankova konstanta (Planck).

Po analogiji sa hidrodinamikom, uvećemo *faznu gustinu*. To je broj elementarnih faznih ćelija u jedinici zapremine faznog prostora u neposrednoj okolini tačke  $M(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$  u trenutku  $t$ . Faznu gustinu ćemo obeležavati sa  $D(q_i, p_i, t)$ , podrazumevajući pod  $(q_i, p_i)$  skup svih generalisanih koordinata i impulsa. Možemo uvesti i *brzinu proticanja* faznog fluida,  $\vec{V} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N})$ . Uslov konstantnosti broja faznih tačaka ansambla u toku vremena se onda može izraziti pomoću jednačine kontinuiteta:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (D \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (D \dot{p}_i) \right] = 0 \quad (3.4)$$

koja, zbog Hamiltonovih jednačina (3.2), ima za posledicu tzv. *Liuvilovu jednačinu* (Liouville):

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0. \quad (3.5)$$

Ova jednačina ima više različitih interpretacija i posledica. U udžbenicima statističke fizike se obično u prvi plan ističe konstantnost fazne gustine u svim tačkama jedne iste fazne trajektorije, tj. invarijantnost u vremenu fazne zapremine koju zauzimaju uočene fazne tačke (Liuvilova teorema). U analogiji sa hidrodinamikom, možemo reći da se, dakle, fazni fluid ponaša kao nestišljiv.

Celishodno je u faznom prostoru uvesti i *faznu gustinu verovatnoće*  $w(q_i, p_i, t)$ . Kao i svaka gustina verovatnoće (vidi poglavlje 1), ona se definiše tako da  $w d\tau$  bude verovatnoća da pri slučajnom izboru jednog sistema iz ansambla fizičkih siste-

ma u trenutku  $t$  odaberemo sistem čija se fazna tačka nalazi u elementu fazne zapremine  $d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$  u okolini fazne tačke  $M(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ . Fazna gustina  $D(q_i, p_i, t)$  i fazna gustina verovatnoće  $w(q_i, p_i, t)$  su očevidno proporcionalne veličine, i konstanta proporcionalnosti se može naći iz uslova  $\int_G w d\tau = 1$  koji mora zadovoljavati svaka matematička verovatnoća (integracija se vrši po celom faznom prostoru  $G$ ). To znači da se i za  $w(q_i, p_i, t)$  može napisati jednačina oblika (3.5):

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0. \quad (3.6)$$

Iskoristimo li Hamiltonove jednačine (3.2) i uvedemo Poasonove zagrade, imaćemo konciznije:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + [w, H] = 0, \quad (3.7)$$

gde je  $H = H(q_i, p_i, t)$  Hamiltonova funkcija (hamiltonijan) fizičkog sistema čiji se ansambl posmatra. U literaturi se jednačine (3.6) i (3.7) za faznu gustinu verovatnoće takođe obično zovu Liuvilove jednačine (ponekad i Liuvil-Bogoljubovljeve).

Opravdanost uvođenja pojma fazne gustine verovatnoće je u tome što se pomoću nje mogu izračunavati *srednje vrednosti po ansamblu* bilo koje mikroskopske veličine  $F(q_i, p_i, t)$ :

$$\bar{F}(t) = \int_G F(q_i, p_i, t) w(q_i, p_i, t) d\tau, \quad (3.8)$$

kao i pripadajuće *srednje kvadratne fluktuacije*:

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{(F - \bar{F})^2} = \bar{F}^2 - \bar{F}^2. \quad (3.9)$$

Prema Čebiševljevoj teoremi, koja se dokazuje u matematičkoj statistici, verovatnoća da odstupanje slučajne veličine  $F$  od srednje vrednosti  $\bar{F}$  bude po apsolutnoj vrednosti veće od nekog unapred odabranog broja  $\epsilon > 0$  (ovo se simbolički označava kao  $W\{|F - \bar{F}| > \epsilon\}$ ), zadovoljava uslov:

$$W\{|F - \bar{F}| > \epsilon\} \leq \frac{\overline{(\Delta F)^2}}{\epsilon^2}. \quad (3.10)$$

Prema tome, kod faznih ansambla sa malom srednjom kvadratnom fluktuacijom, vrednost veličine  $F$  izmerena u konkretnom eksperimentu će verovatno samo malo odstupati od srednje vrednosti  $\bar{F}$ . Svi sistemi od interesa u statističkoj fizici upravo imaju osobinu da im je srednja kvadratna fluktuacija vrlo mala (obično obrnuto proporcionalna broju čestica  $N$  prisutnih u sistemu), što znači da je krajnje malo verovatno da se u eksperimentu izmeri vrednost različita od  $\bar{F}$ .

Od posebnog interesa za primene su *fazni ansambl koji prikazuju termodinamički ravnotežne sisteme*. Kao što je već istaknuto u prethodnom poglavlju, odnos jednog takvog fizičkog sistema i okoline može se okarakterisati izvesnim brojem spoljnih parametara; označićemo sa  $a_s$  skup svih takvih parametara. Ukoliko sistem nije u termodinamičkoj ravnoteži, njegov hamiltonijan neće zavisiti



samo od trenutnih vrednosti ovih parametara, već i od načina njihovog menjanja, tj. biće oblika  $H=H(q_i, p_i, t, a_s, \dot{a}_s, \ddot{a}_s, \dots)$ . Da bismo stanje sistema okarakterisali kao termodinamički ravnotežno, s jedne strane mora biti  $\dot{a}_s \approx 0, \ddot{a}_s \approx 0, \dots$  (procesi kvazistacionarni) i  $\frac{\partial H}{\partial t} = 0, \frac{\partial w}{\partial t} = 0$  (stanje sistema stacionarno), a s druge strane takođe moraju važiti i uslovi  $\frac{\partial H}{\partial \dot{a}_s} \approx 0, \frac{\partial H}{\partial \ddot{a}_s} \approx 0, \dots$  (hamiltonijan sistema slabo zavisi od načina izmene spoljnih parametara). Pod tim uslovima, hamiltonijan sistem je oblika  $H=H(q_i, p_i, a_s)$ , tj. zavisi samo od trenutnih vrednosti spoljnih parametara i ne zavisi eksplicitno od vremena, a jednačina (3.7) se svodi na:

$$[w, H] = 0, \quad (3.11)$$

što znači da će fazna gustina verovatnoće kod termodinamički ravnotežnih sistema biti *integral kretanja*. To je, razume se, i hamiltonijan, odnosno energija sistema za svaki konkretni sistem koji ulazi u sastav posmatranog ansambla.

U ovakvim slučajevima je podesno uvesti pojam *energetske hiperpovrš*i u faznom prostoru. To je geometrijsko mesto faznih tačaka koje reprezentuju fizičke sisteme sa različitim položajima i impulsima pojedinih čestica ali sa istom totalnom energijom  $E$ . Za svaku konkretnu vrednost  $E=E^*$ , jednačina:

$$H(q_i, p_i, a_s) = E^* \quad (3.12)$$

daje jednu takvu hiperpovrš. Dve hiperpovrš*i* iz iste familije se, očevidno, ne mogu seći ili uopšte imati zajedničkih tačaka. U većini slučajeva energetske hiperpovrš*i* su *zatvorene*. U takvim slučajevima se može uvesti veličina zapremine  $\Gamma(E^*, a_s)$  faznog prostora ograničena energetskom hiperpovrš*i* kojoj odgovara konkretna vrednost energije  $E^*$ , kao i veličina površine te površ*i*  $\Omega(E^*, a_s)$ . Imamo:

$$\Gamma(E^*, a_s) = \int_{H \leq E^*} d\tau, \quad \Omega(E^*, a_s) = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E^*} \right)_{[a]}, \quad (3.13)$$

gde indeks  $[a]$  i ovde označava da svi spoljni parametri ostaju nepromenjeni u toku diferenciranja. Prva od napisanih jednačina ima očevidan smisao, dok se druga dobija, ako se uoči da je, pri nepromenjenim spoljnim parametrima, moguće napisati na osnovu Tejlorove formule:

$$\Gamma(E^* + \Delta E, a_s) - \Gamma(E^*, a_s) = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E^*} \right)_{[a]} \Delta E,$$

i da, pri malom  $\Delta E$ , ovo predstavlja zapreminu vrlo tanke ljuske debljine  $\Delta E$  između dveju bliskih energetskih hiperpovrš*i*.

Kao što je već pomenuto, iz jednačine (3.11) proizlazi da su kod sistema u termodinamičkoj ravnoteži i  $w(q_i, p_i)$  i  $H(q_i, p_i, a_s)$  integrali kretanja. Od posebnog interesa su sistemi kod kojih je fazna gustina verovatnoće funkcija samo hamiltonijana:

$$w(q_i, p_i, a_s) = f[H(q_i, p_i, a_s)], \quad (3.14)$$

i koji se nazivaju *ergodički sistemi*. Konkretna forma napisane funkcionalne zavisnosti određen je dopunskim uslovima i nije uvek isti. Kod ergodičkih sistema svaka fazna tačka se kreće po pripadajućoj energetskoj hiperpovršini, te se pri nalaženju srednje vrednosti prema formuli (3.8) možemo ograničiti na integraciju po ovoj hiperpovršini. Pri tom za ergodičke sisteme ovako nađena srednja vrednost se poklapa sa vremenskom srednjom vrednošću duž faze trajektorije jedne uočene faze tačke:

$$\hat{F} = \lim_{c \rightarrow \infty} \frac{1}{c} \int_0^c F(q_i, p_i, t) dt.$$

*Osnovu statističke fizike termodinamički ravnotežnih sistema čini pretpostavka da su svi realni fizički sistemi u termodinamičkoj ravnoteži ergodički.*

Konkretna forma funkcije u jednačini (3.14) zavisi, kao što ćemo u narednim poglavljima detaljnije videti, od fizičkih uslova pod kojima se nalazi posmatrani ansambl. Ovo izlaganje ćemo završiti navođenjem dvaju najčešće korišćenih tipova ovih uslova. U jednom slučaju radi se o *adijabatskim sistemima* čija energija ima uvek konstantnu vrednost. Ovakav sistem bi morao biti *apsolutno izolovan* od svoje okoline tako da ne dođe ni do najmanje izmene energije. To, razume se, nije moguće ni za jedan realan fizički sistem, tako da adijabatski sistemi predstavljaju samo jednu korisnu idealizaciju. U drugom slučaju, posmatrani sistem se tretira kao *deo* drugog, mnogo većeg sistema i sa njime može slobodno da izmenjuje energiju usled čega ima konstantnu i uniformnu temperaturu. To su tzv. *izotermni sistemi*, i takođe predstavljaju samo jednu idealizaciju. Krajnji rezultati ne zavise od toga da li je pri njihovom dobijanju bila korišćena jedna ili druga od ovih idealizacija i, štaviše, može se pokazati da se svaka od njih može tretirati kao granični slučaj druge.

3.1. *Nacrtati faze trajektorije za sledeća jednodimenzionalna kretanja (kretanja sa jednim stepenom slobode):*

a) *harmonijski oscilator;*

b) *matematičko klatno;*

c) *kretanje u polju Zemljine teže u vakuumu;*

d) *padanje u polju Zemljine teže u sredini čiji je otpor proporcionalan kvadratu brzine kretanja; u ovom poslednjem slučaju nacrtati i ekvivalentne linije.*

## R e š e n j e

a) Diferencijalna jednačina kretanja harmonijskog oscilatora ima dobro poznati oblik:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0.$$

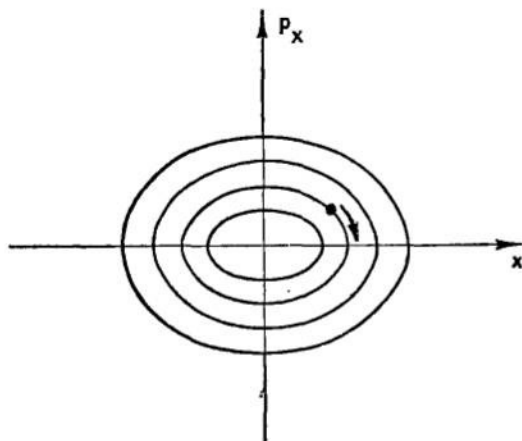
Smenom  $\dot{x} = \dot{x} \frac{dx}{dx}$  ova se jednačina dovodi na oblik sa razdvojenim promenljivim, i integracija daje:

$$\frac{1}{2} \dot{x}^2 + \frac{1}{2} \omega_0^2 x^2 = C,$$

gde je  $C$  integraciona konstanta. Množenjem dobijenog prvog integrala masom  $m$  oscilatora dobijamo integral energije, tj. vidimo da je navedena integraciona konstantna vezana sa energijom  $E$  oscilatora relacijom  $C = \frac{1}{m} E$ . Uvodeći još impuls  $p_x = m \dot{x}$ , možemo definitivno pisati:

$$\frac{x^2}{\frac{2E}{m\omega_0^2}} + \frac{p_x^2}{2mE} = 1.$$

Dobijena relacija povezuje trenutne vrednosti koordinate i impulsa oscilatora, tj. predstavlja jednačinu njegove fazne trajektorije. Kao što se lako vidi, fazna trajektorija je elipsa sa poluosama  $a = \sqrt{\frac{2E}{m\omega_0^2}}$  i  $b = \sqrt{2mE}$ , dakle, sa površinom  $P = ab\pi = \frac{2\pi E}{\omega_0} = \frac{E}{\nu_0}$ ; u poslednjem izrazu je uvedena linearna frekvencija  $\nu_0$  ( $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ). Familija faznih trajektorija koje odgovaraju raznim vrednostima  $E$  prikazana je na slici 3.1. gde je naznačen i smer kretanja fazne tačke u toku vremena.



Sl. 3.1.

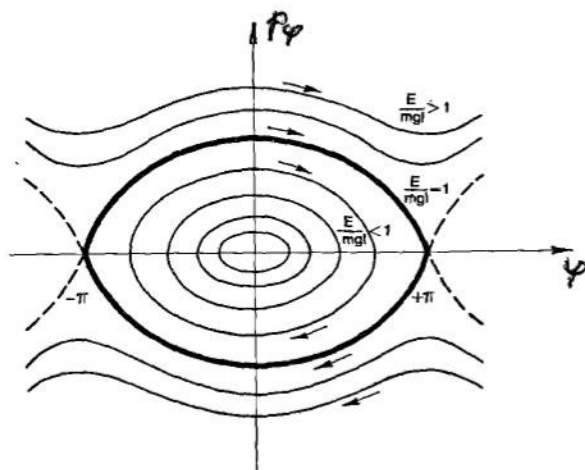
b) Diferencijalna jednačina kretanja matematičkog klatna ima oblik:

$$\ddot{\varphi} + \frac{g}{l} \sin \varphi = 0,$$

i integrira se na isti način kao i kod prethodno navedenog kretanja harmonijskog oscilatora. Uvođenjem impulsa  $p_\varphi = ml^2 \dot{\varphi}$  konjugovanog generalisanog koordinati  $\varphi$  (koja ima smisao ugla odklona klatna od ravnotežnog položaja) i energije klatna  $E$ , nađeni prvi integral se posle jednostavnih transformacija dovodi na oblik:

$$p_\varphi^2 = 2m^2 gl^3 \left( \frac{E}{mgl} + \cos \varphi \right).$$

Kretanje je moguće samo ako je  $\frac{E}{mgl} \geq -1$ , i ima različit karakter u zavisnosti od vrednosti  $E$ . Ako je  $\frac{E}{mgl} < 1$ , kretanje ima oscilatoran karakter i fazna tačka se kreće po zatvorenoj faznoj trajektoriji prikazanoj na slici 3.2.



Sl. 3.2.

i to u naznačenom smeru. Pri vrlo malim energijama ( $\frac{E}{mgl}$  samo malo veće od  $-1$ ) ta zatvorena fazna trajektorija je vrlo približna elipsi, jer pod tim uslovima kretanje matematičkog klatna se svodi na kretanje harmonijskog oscilatora. Za  $\frac{E}{mgl} = 1$  kretanje klatna je asimptotsko, tj. njegova fazna tačka se kreće ka položaju  $\varphi = +\pi$  po gornjem luku naznačene krive (deblja linija na slici 3.2) ili ka položaju  $\varphi = -\pi$  po donjem. Najzad, pri  $\frac{E}{mgl} > 1$  kretanje klatna je progresivno, tj. fazna tačka se kreće po gornjem luku jedne od spoljašnjih krivih na slici 3.2. u smeru rastućih uglova ili po donjem luku u smeru opadajućih, zavisno od početne brzine.

c) U ovom slučaju diferencijalna jednačina kretanja je  $m\ddot{x} = mg$  ( $x$ -osa orijentisana vertikalno naniže, u smeru delovanja teže), i nakon jednostavne integracije daje:

$$p_x^2 = p_0^2 + 2m^2g(x - x_0),$$

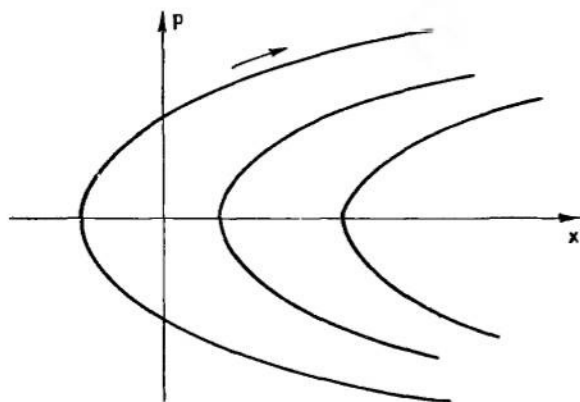
gde je  $p_x = m\dot{x}$ , a  $x_0$  i  $p_0$  su početne vrednosti koordinate i impulsa. Fazne trajektorije su, dakle, parabole i po njima se fazna tačka uvek kreće onako kako je to pokazano na slici 3.3.

d) Polazéci od diferencijalne jednaéine kretanja:

$$m\dot{x} + km\dot{x}^2 = mg,$$

tj.:

$$\dot{x} = \dot{x} \frac{d\dot{x}}{dx} = (g - k\dot{x}^2),$$



Sl. 3.3.

nakon razdvajanja promenljivih i uvođenja impulsa  $p_x = m\dot{x}$  dobijamo:

$$p_x^2 = p_0^2 e^{-2k(x-x_0)} + p_\infty^2 [1 - e^{-2k(x-x_0)}],$$

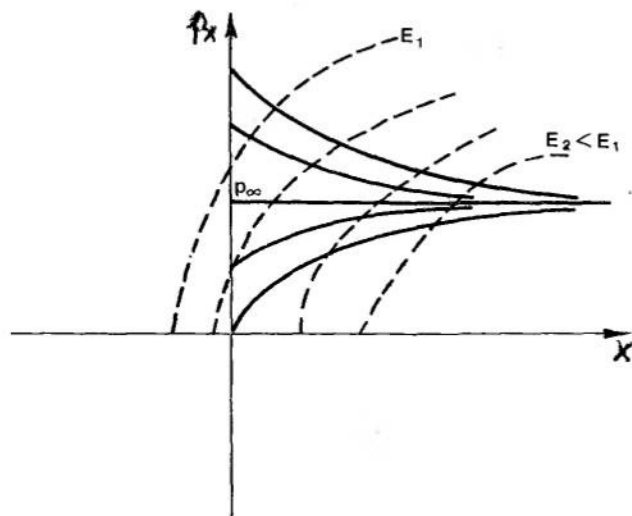
gde je još stavljeno  $p_\infty = m\sqrt{\frac{g}{k}}$ , a  $x_0$  i  $p_0$  su početne vrednosti odgovarajućih faznih veličina. Na slici 3.4. su prikazane fazne trajektorije koje odgovaraju  $x_0=0$ . Karakter kretanja je određen vrednošću  $p_0$ . Ako je  $p_0 < p_\infty$ , tačka se u toku padanja ubrzava sve dok njen impuls ne postane  $p_\infty$  (to odgovara graničnoj brzini pri kojoj je sila otpora sredina tačno uravnotežena silom teže), a ako je  $p_0 > p_\infty$ , tačka se usporava do  $p_\infty$ . Najzad, pri  $p_0 = p_\infty$  tačka se kreće konstantnom brzinom, što je na osnovu gore iznetog potpuno razumljivo.

U toku ovog kretanja energija čestice ne ostaje konstantna, za razliku od prethodna tri primera. Stoga ovde fazna trajektorija nije istovremeno i ekvienigetska linija. Energija čestice je:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} - mgx,$$

tj. ekvienigetske linije su iste one parabole, koje su nađene u priméru c) (tačnije, samo gornji lukovi ovih parabola, pošto se radi o padanju). Ove linije su prikazane na slici 3.4. isprekidanom crtom. Može se zapaziti kako fazna tačka u toku svog kretanja prelazi na linije sve manje i manje energije.

3.2. Generalisati Liuvilovu teoremu za slučaj kada na posmatrani sistem deluju i nepotencijalne sile i formulisati uslov koji bi morale zadovoljavati ove nepotencijalne sile da bi fazna gustina opadala sa vremenom.



Slika 3.4.

### Rešenje

Ako na sistem deluju i nepotencijalne sile, menja se oblik Hamiltonovih jednačina; umesto (3.2) one sada postaju:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} + Q_i^*$$

gde je sa  $Q_i^*$  označena generalisana nepotencijalna sila koja odgovara generalisanoj koordinati  $q_i$ . Navedeni opštiji oblik Hamiltonovih jednačina se detaljnije obrazlaže u kursu teorijske mehanike. Polazeći ponovo od jednačine kontinuiteta u faznom prostoru (3.4), imaćemo:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} D \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0.$$

Iskoristimo li ovde navedene Hamiltonove jednačine, možemo pisati dalje:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + D \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial Q_i^*}{\partial p_i} \right) = 0,$$

ili:

$$\left[ \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \right] + D \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial Q_i^*}{\partial p_i} = 0.$$

Zapazimo li da članovi u srednjoj zagradi daju totalni izvod fazne gustine po vremenu, imaćemo definitivno:

$$\frac{dD}{dt} + D \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial Q_i^*}{\partial p_i} = 0.$$

Fazna gustina će, kako se vidi, opadati sa vremenom ako je karakter nepotencijalnih sila takav da je:

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial Q_i^*}{\partial p_i} > 0.$$

3.3. *Da li bi Liuvilova teorema važila ako bi se, umesto generalisanih impulsa  $p_i$ , za koordinate faznog prostora uzele generalisane brzine  $\dot{q}_i$ ?*

### R e š e n j e

Da bismo odgovorili na postavljeno pitanje, posmatrajmo prostor čije su koordinate  $q_i$  i  $\dot{q}_i$ . U njemu takođe možemo svaki sistem reprezentovati jednom tačkom i definisati analogon faznoj gustini, funkciju  $D^*(q_i, \dot{q}_i, t)$ . Brzina proticanja faznog fluida u ovom prostoru je  $\vec{V}^* = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}, \ddot{q}_1, \ddot{q}_2, \dots, \ddot{q}_{3N})$ , te jednačina kontinuiteta analogna (3.4) glasi:

$$\frac{\partial D^*}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (D^* \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} (D^* \ddot{q}_i) \right] = 0,$$

ili, nakon razvijanja napisanih izvoda:

$$\left[ \frac{\partial D^*}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial D^*}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial D^*}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right) \right] + D^* \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \ddot{q}_i}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0.$$

Članovi izdvojeni srednjom zagradom opet predstavljaju totalni izvod po vremenu, pa imamo:

$$\frac{dD^*}{dt} + \dot{D}^* \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \ddot{q}_i}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0.$$

Izraz pod znakom sumiranja ovde nije nužno jednak nuli (u standardnom faznom prostoru je ovo bio slučaj zbog Hamiltonovih jednačina), tako da se u opštem slučaju ne dobija jednačina analogna (3.5).

3.4. *Na primeru slobodnog padanja u vakuumu, u konstantnom polju Zemljine teže pokazati da fazna zapremina koju zauzima određeni skup faznih tačaka ostaje nepromenjena u toku kretanja.*

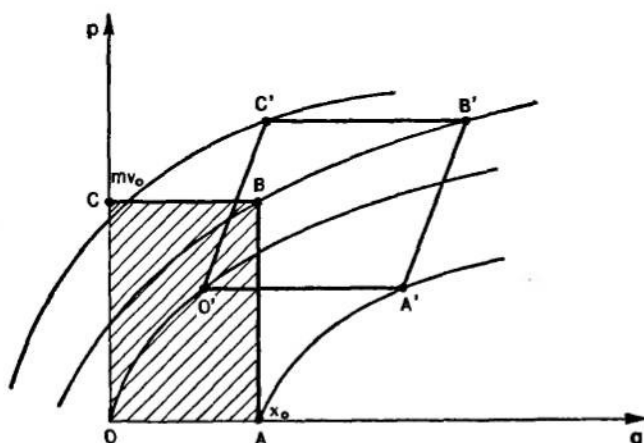
### R e š e n j e

Ova invarijantnost fazne zapremine je posledica Liuvilove teoreme, izražene jednačinom (3.5), ali se može pokazati i neposredno. Uočimo u faznoj ravni (zadano kretanje je jednodimenzionalno, pa fazni prostor degeneriše u faznu ravan) skup

faznih tačaka koje leže u pravougaoniku  $OABC$  (slika 3.5). Ove fazne tačke odgovaraju slobodnim padanjima iz početnih položaja između  $q=0$  i  $q=x_0$ , sa početnim brzinama između  $\dot{q}=0$  i  $\dot{q}=v_0$ . Na osnovu poznatih formula za brzinu i pređeni put kod slobodnog padanja, možemo pisati sledeće relacije za vremensku zavisnost koordinate i impulsa od vremena:

$$q(t) = q_0 + \frac{p_0}{m} t + \frac{1}{2} g t^2,$$

$$p(t) = p_0 + mgt.$$



Slika 3.5.

Drugim rečima fazne tačke se u toku vremena kreću po parabolama (vidi zadatak 3.1); slobodnom padanju odgovaraju gornji lukovi ovih parabola. Nakon vremena  $t$  posmatrane fazne tačke će se naći u četvorouglu  $O'A'B'C'$ . Koordinate temena početnog i završnog četvorougla su, očividno:

$$O(0,0), \quad O'\left(\frac{1}{2}gt^2, mgt\right),$$

$$A(x_0, 0), \quad A'\left(x_0 + \frac{1}{2}gt^2, mgt\right),$$

$$B(x_0, mv_0), \quad B'\left(x_0 + v_0 t + \frac{1}{2}gt^2, mv_0 + mgt\right),$$

$$C(0, mv_0), \quad C'\left(v_0 t + \frac{1}{2}gt^2, mv_0 + mgt\right).$$

Lako je proveriti da je četvorougao  $O'A'B'C'$  paralelogram (treba samo uporediti koeficijente pravaca pravih  $O'A'$  i  $C'B'$ ,  $O'C'$  i  $A'B'$ ) i nakon toga utvrditi da njegova površina iznosi  $mv_0 x_0$ , koliko je iznosila i površina početnog četvorougla  $OABC$ .



3.5. Pokazati direktno da je kod svakog kretanja izazvanog isključivo potencijalnim silama veličina fazne zapremine koju zauzima uočeni skup faznih tačaka invarijantna u toku kretanja.

### Rešenje

Veličine fazne zapremine koju zauzima uočeni skup u trenutku  $t=0$  i u trenutku  $t=t$  su date očevitim relacijama:

$$\Delta\tau(0) = \int_{G_0} dq_1^0 \cdots dq_{3N}^0 dp_1^0 \cdots dp_{3N}^0, \quad \Delta\tau(t) = \int_{G_t} dq_1^t \cdots dq_{3N}^t dp_1^t \cdots dp_{3N}^t,$$

gde indeksi 0 i  $t$  preciziraju o kom trenutku vremena se radi. Skup koordinata faznog prostora  $q_1^t, q_2^t, \dots, q_{3N}^t, p_1^t, p_2^t, \dots, p_{3N}^t$  u trenutku  $t=t$  je vezan sa skupom  $q_1^0, q_2^0, \dots, q_{3N}^0, p_1^0, p_2^0, \dots, p_{3N}^0$  istih koordinata u početnom trenutku relacijama oblika (3.1). Prema tome, u integralu koji daje  $\Delta\tau(t)$  možemo izvršiti smenu promenljivih integracija i svesti ga na:

$$\Delta\tau(t) = \int_{G_0} \frac{\partial(q_1^t, \dots, q_{3N}^t, p_1^t, \dots, p_{3N}^t)}{\partial(q_1^0, \dots, q_{3N}^0, p_1^0, \dots, p_{3N}^0)} dq_1^0 \cdots dq_{3N}^0 dp_1^0 \cdots dp_{3N}^0, \quad (3.15)$$

jer se domen integracije smenom (3.1) preslikava u  $G_0$ . Da bismo, dakle, dokazali tvrđenje zadatka, treba da pokažemo da je, kao posledica Hamiltonovih jednačina (3.2) koje važe za kretanja pod dejstvom potencijalnih sila, napisani jakobijan jednak jedinici.

Radi uproščavanja daljih razmatranja, označićemo sve koordinate faznog prostora sa  $X_i$  ( $i=1, 2, \dots, 6N$ ). Dakle,  $q_1 = X_1, \dots, q_{3N} = X_{3N}, p_1 = X_{3N+1}, \dots, p_{3N} = X_{6N}$ . Označićemo, dalje elemente posmatranog jakobijana sa  $a_{ik}$ , a korespondentne minore sa  $A_{ik}$ . Prema osobinama ma koje determinante, možemo pisati:

$$\sum_{i=1}^{6N} A_{ij} a_{ik} = J \delta_{ik} \quad (3.16)$$

gde smo sa  $J$  označili vrednost tog jakobijana. Ova vrednost, u principu, može zavisiti od vremena i izvod po vremenu iznosi:

$$\frac{dJ}{dt} = \sum_{i,j=1}^{6N} \frac{\partial J}{\partial a_{ij}} \frac{da_{ij}}{dt} = \sum_{i,j=1}^{6N} A_{ij} \frac{da_{ij}}{dt}. \quad (3.17)$$

Parcijalni izvodi jakobijana su zamenjeni u skladu sa (3.16). Za vremenske izvode elemenata jakobijana imaćemo dalje:

$$\begin{aligned} \frac{da_{ij}}{dt} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0} \right) = \frac{\partial}{\partial X_j^0} \left( \frac{dX_i^t}{dt} \right) = \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_j^0} = \\ &= \sum_{k=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^t} \frac{\partial X_k^t}{\partial X_j^0} = \sum_{k=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^t} a_{kj}. \end{aligned}$$

Pri izvođenju ovog rezultata korišćeno je pravilo za diferenciranje posredne funkcije. Uvrstimo li nađeni izraz u (3.17), dobijamo:

$$\begin{aligned} \frac{dJ}{dt} &= \sum_{i,j=1}^{6N} \sum_{k=1}^{6N} A_{ij} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^t} a_{kj} = \sum_{i,k=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^t} \sum_{j=1}^{6N} A_{ij} a_{kj} = \\ &= \sum_{i,k=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^t} J \delta_{ik} = J \sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_i^t} = 0. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Ovde je najpre izvršena promena redosleda sumiranja, zatim je uzeta u obzir relacija (3.16), i nakon toga izvršeno još jedno sumiranje. Preostala suma po indeksu  $i$  je identički jednaka nuli na osnovu Hamiltonovih jednačina, jer:

$$\sum_{i=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_i^t} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left( -\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] = 0.$$

Relacija (3.18) pokazuje, dakle, da se numerička vrednost posmatranog jakobijana ne menja sa vremenom, a pošto ona u početnom trenutku iznosi 1, to je i u svakom daljem trenutku  $J=1$ . Odatle, onda, na osnovu (3.15) odmah izlazi da je  $\Delta\tau(t) = \Delta\tau(0)$  što je trebalo pokazati.

3.6. *Kako se sa vremenom menja fazna zapremina koju zauzima određeni skup faznih tačaka koje reprezentuju linearne harmonijske oscilatore sa malim trenjem proporcionalnim brzini kretanja?*

### Rešenje

Zaključak prethodnog zadatka o invarijantnosti fazne zapremine ovde više ne važi, jer deluju i nepotencijalne sile (trenje). Promenu fazne zapremine možemo izračunati prema formuli (3.15). U tom cilju treba najpre naći fazne koordinate u funkciji početnih vrednosti i izračunati napisani jakobijan.

Diferencijalna jednačina kretanja linearnog harmonijskog oscilatora sa malim trenjem proporcionalnim brzini kretanja glasi:

$$m \ddot{x} + 2m\gamma \dot{x} + m\omega_0^2 x = 0,$$

gde je, radi pogodnosti daljih izračunavanja, konstanta proporcionalnosti kod sile trenja označena sa  $2m\gamma$ . Opšte rešenje napisane diferencijalne jednačine sa konstantnim koeficijentima je:

$$x = e^{-\gamma t} (C_1 \cos \omega t + C_2 \sin \omega t), \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2},$$

i opisuje periodično kretanje sa nešto smanjenom frekvencijom  $\omega$  i sa eksponencijalno opadajućom amplitudom. Ako su  $x_0$  i  $p_0 = m\dot{x}_0$  početni uslovi integracione konstante postaju:

$$C_1 = x_0, \quad C_2 = \frac{p_0 + m\gamma x_0}{m\omega},$$

tako da nalazimo:

$$\begin{aligned} x &= e^{-\gamma t} \left( x_0 \cos \omega t + \frac{p_0 + m\gamma x_0}{m\omega} \sin \omega t \right), \\ p &= e^{-\gamma t} \left[ p_0 \cos \omega t - \left( \frac{\gamma}{\omega} p_0 + m \frac{\omega^2 + \gamma^2}{\omega} x_0 \right) \sin \omega t \right], \end{aligned}$$

Izračunajmo sada jakobijan iz formule (3.15):

$$\begin{aligned}
 J = \frac{\partial(x, p)}{\partial(x_0, p_0)} &= \begin{vmatrix} e^{-\gamma t} \left( \cos \omega t + \frac{\gamma}{\omega} \sin \omega t \right) & e^{-\gamma t} \frac{1}{m \omega} \sin \omega t \\ -e^{-\gamma t} m \frac{\omega^2 + \gamma^2}{\omega} \sin \omega t & e^{-\gamma t} \left( \cos \omega t - \frac{\gamma}{\omega} \sin \omega t \right) \end{vmatrix} = \\
 &= e^{-\gamma t} \left( \cos^2 \omega t - \frac{\gamma^2}{\omega^2} \sin^2 \omega t + \frac{\omega^2 + \gamma^2}{\omega^2} \sin^2 \omega t \right) = \\
 &= e^{-2\gamma t}
 \end{aligned}$$

Ovaj rezultat pokazuje, na osnovu (3.15), da se fazna zapremina koju zauzima neki određeni skup faznih tačaka u ovom slučaju smanjuje sa vremenom. Sa nestankom trenja ( $\gamma \rightarrow 0$ ) ponovo dobijamo rezultat iz prethodnog zadatka  $J=1$ .

3.7. Izračunati veličinu fazne zapremine  $\Gamma(E^*, V)$  omeđenu hiperpovrši konstantne energije za sistem od  $N$  molekula idealnog gasa u zapremini  $V$ .

R e š e n j e

Polazimo od formule (3.13). Ovde je zapremina  $V$  jedini spoljašnji parametar. Uzimajući Dekartove koordinate, radi određenosti, imaćemo:

$$\begin{aligned}
 \Gamma(E^*, V) &= \int \cdots \int_{(3N)} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \int \cdots \int dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \cdots \\
 &\quad \cdots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}.
 \end{aligned}$$

Molekuli idealnog gasa međusobno ne interaguju, tako da je hamiltonijan sistema jednak sumi kinetičkih energija pojedinih molekula:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2),$$

usled čega uslov  $H \leq E^*$  ne postavlja nikakva ograničenja na koordinate molekula. Integrirajući, stoga, po svim mogućim vrednostima ovih koordinata i imajući u vidu da  $\int \int \int dx_i dy_i dz_i$  za svako  $i=1, 2, \dots, N$  daje zapreminu  $V$ , koja stoji na raspolaganju svakom od posmatranih molekula, dobijamo:

$$\Gamma(E^*, V) = V^N \int \cdots \int_{(3N)} dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \cdots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}. \quad (3.19)$$

Integraciju treba vršiti, prema smislu formule (3.13), po delu zapremine impulsnog potprostora faznog prostora u kome je:

$$\sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) \leq 2mE^*,$$

dakle, po  $3N$ -dimenzionalnoj sferi sa poluprečnikom  $R = \sqrt{2mE^*}$ .

Izračunajmo najpre uopšte zapreminu jedne  $n$ -dimenzionalne sfere, tj. hiperzapreminu ograničenu hiperpovrši:

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = R^2.$$

Ovo je najlakše izvršiti prelaskom u  $n$ -dimenzionalne sferne koordinate:

$$x_1 = r \cos \theta_1,$$

$$x_2 = r \sin \theta_1 \cos \theta_2,$$

$$x_3 = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3,$$

$$x_4 = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 \cos \theta_4,$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots$$

$$x_{n-1} = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{n-2} \cos \theta_{n-1},$$

$$x_n = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{n-2} \sin \theta_{n-1}.$$

uglovi  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{n-2}$  uzimaju vrednosti iz intervala  $[0, \pi]$ , a  $\theta_{n-1}$  iz intervala  $[0, 2\pi]$ . Najpre nalazimo jakobijan transformacije:

$$J_n = \begin{vmatrix} \cos \theta_1 & \sin \theta_1 \cos \theta_2 & \dots & \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{n-2} \cos \theta_{n-1} & \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{n-2} \sin \theta_{n-1} \\ -r \sin \theta_1 & r \cos \theta_1 \cos \theta_2 & \dots & r \cos \theta_1 \dots \sin \theta_{n-2} \cos \theta_{n-1} & r \cos \theta_1 \dots \sin \theta_{n-2} \sin \theta_{n-1} \\ 0 & -r \sin \theta_1 \cos \theta_2 \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & r \sin \theta_1 \dots \cos \theta_{n-2} \cos \theta_{n-1} & r \sin \theta_1 \dots \cos \theta_{n-2} \sin \theta_{n-1} \\ 0 & 0 & -r \sin \theta_1 & \dots \sin \theta_{n-2} \sin \theta_{n-1} & r \sin \theta_1 \dots \sin \theta_{n-2} \cos \theta_{n-1} \end{vmatrix}$$

Najpodesnije je razvijati po poslednjoj vrsti, u kojoj su samo dva poslednja elementa različita od nule. Dijagonalni (poslednji) član ima predznak plus, a onaj drugi predznak minus; odgovarajući minori su, ako se dobro pogleda, u stvari  $\cos \theta_{n-1} J_{n-1}$  i  $\sin \theta_{n-1} J_{n-1}$ . Prema tome, nakon nezatnog sređivanja, nalazimo:

$$J_n = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{n-2} J_{n-1}.$$

Da bismo na osnovu dobijene rekurentne formule našli  $J_n$ , zapazimo da je:

$$J_n = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{n-2} J_{n-1},$$

$$J_{n-1} = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{n-3} J_{n-2},$$

$$J_{n-2} = r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{n-4} J_{n-3},$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots$$

$$J_3 = r \sin \theta_1 J_2.$$

Ako ove sve jednačine izmnožimo, i uzmemo u obzir da je očividno  $J_2 = r$ , dobijamo neposredno:

$$J_n = r^{n-1} \sin^{n-2} \theta_1 \sin^{n-3} \theta_2 \sin^{n-4} \theta_3 \dots \sin \theta_{n-2}. \quad (3.20)$$

Sada možemo pisati izraz za zapreminu  $n$ -dimenzionalne hipersfere:

$$\begin{aligned} V_n &= \int \cdots \int_{x_1^2 + \cdots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_n = \int \cdots \int_{r \leq R} J_n dr d\theta_1 d\theta_2 \cdots d\theta_{n-1} = \\ &= \int_0^R r^{n-1} dr \int_0^\pi \sin^{n-2} \theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin^{n-3} \theta_2 d\theta_2 \cdots \int_0^\pi \sin \theta_{n-2} d\theta_{n-2} \int_0^{2\pi} d\theta_{n-1} = \\ &= \frac{2\pi R^n}{n} \int_0^\pi \sin^{n-2} \theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin^{n-3} \theta_2 d\theta_2 \cdots \int_0^\pi \sin \theta_{n-2} d\theta_{n-2}. \end{aligned}$$

U elementarnom integralnom računu se pokazuje (vidi bilo koji matematički priručnik) da je:

$$\int_0^\pi \sin^k \theta d\theta = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+2}{2}\right)},$$

gde je  $\Gamma(x)$  Ojlerova gama-funkcija, tako da imamo:

$$\begin{aligned} V_n &= \frac{2\pi R^n}{n} \left[ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right]^{n-2} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{n-3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n-2}{2}\right)} \cdots \frac{\Gamma(1)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = \\ &= \frac{2\pi R^n}{n} \Gamma\left[\left(\frac{1}{2}\right)\right]^{n-2} \frac{\Gamma(1)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} = \frac{R^n \pi}{2} \frac{\pi^{\frac{n-2}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}; \end{aligned}$$

u poslednjem izrazu je uzeto u obzir da je  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ . Koristeći još poznatu osobinu gama-funkcije  $x\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$ , možemo definitivno pisati:

$$V_n = \frac{R^n \pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \quad (3.21)$$

Na osnovu ovoga izraz (3.19) postaje:

$$\Gamma(E^*, V) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE^*)^{\frac{3N}{2}} V^N, \quad (3.22)$$

što je i trebalo naći. Zapazimo da  $\Gamma$  nema isti smisao sa leve i sa desne strane napisane jednakosti.

3.8. Izračunati veličinu fazne zapremine  $\Gamma(E^*)$  omeđenu hiperpovrši konstantne energije  $E^*$  za sistem od  $N$  neinteragujućih harmonijskih oscilatora iste frekvence  $\omega$ .

**R e š e n j e**

Jednačina hiperpovrši konstantne energije za ovaj sistem ima oblik:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 = E^*,$$

tako da je:

$$\begin{aligned} \Gamma(E^*) &= \int \cdots \int_{\sum_{i=1}^N (p_i^2 + m^2 \omega^2 x_i^2) \leq 2mE^*} dx_1 \cdots dx_N dp_1 \cdots dp_N = \\ &= \int \cdots \int_{\sum_{i=1}^N (p_i^2 + \xi_i^2) \leq 2mE^*} \frac{1}{(m\omega)^N} d\xi_1 \cdots d\xi_N dp_1 \cdots dp_N; \end{aligned}$$

u poslednjem integralu je izvršena smena  $\xi_i = m\omega x_i$ ,  $i=1, 2, \dots, N$ , čime se domen integracije preslikao na  $2N$ -dimenzionalnu sferu poluprečnika  $(2mE^*)^{1/2}$ . Koristeći rezultate prethodnog zadatka za zapreminu ovakve sfere, imaćemo definitivno:

$$\Gamma(E^*) = \frac{1}{(m\omega)^N} \cdot \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} (2mE^*)^{\frac{2N}{2}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi E^*}{\omega} \right)^N \quad (3.23)$$

Zapazimo da ovde fazna zapremina ne zavisi ni od kakvih spoljnih parametara.

3.9. U delu faznog prostora koji sadrži zapreminu  $\Gamma(E)$  ograničenu hiperpovršinom konstantne energije datog fizičkog sistema je  $f(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$  jedna poznata integrabilna funkcija. Dokazati ispravnost sledeće relacije:

$$\frac{d}{dE} \int_{\Gamma(E)} f(q_1, \dots, p_s) d\tau = \int_{\Omega(E)} f(q_1, \dots, p_s) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}.$$

Ovde je  $|\text{grad } H|$  neposredna generalizacija analogne veličine u trodimenzionalnom prostoru, tj.:

$$|\text{grad } H| = \left[ \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)^2 + \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right)^2 \right]^{1/2},$$

gde je  $s$  broj stepeni slobode sistema.

**R e š e n j e**

Uočimo najpre da se element zapremine faznog prostora  $d\tau$  može prikazati kao proizvod elementa površine  $d\Sigma$  hiperpovrši konstantne energije i elementa spoljne normale  $dn$  na tu površ, što znači da možemo pisati:

$$\int_{\Gamma(E)} f(q_1, \dots, p_s) d\tau = \int_{\Gamma(E)} f(q_1, \dots, p_s) dnd\Sigma.$$

Ovaj način pisanja integrala znači, zapravo, da smo zapreminu  $\Gamma(E)$  shvatili izdijelenu na vrlo tanke ljuske hiperpovršima konstantne energije. Pošto je, po analogiji sa trodimenzionalnim prostorom,

$$dH = dn |\text{grad } H|,$$

imaćemo dalje:

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma(E)} f(q_1, \dots, p_s) d\tau &= \int_{\Gamma(E)} f(q_1, \dots, p_s) \frac{dH}{|\text{grad } H|} d\Sigma = \\ &= \int_0^E dH \int_{\Omega(E)} f(q_1, \dots, p_s) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}; \end{aligned}$$

pri pisanju poslednjeg integrala je eksplicitno uzeta u obzir pomenuta podela fazne zapremine na vrlo tanke ljuske, i integracija izvršena najpre po površini jedne takve ljuske, a zatim po svim ljuskama. Diferenciranjem leve i desne strane dobijene jednakosti po  $E$  neposredno dokazujemo navedenu relaciju.

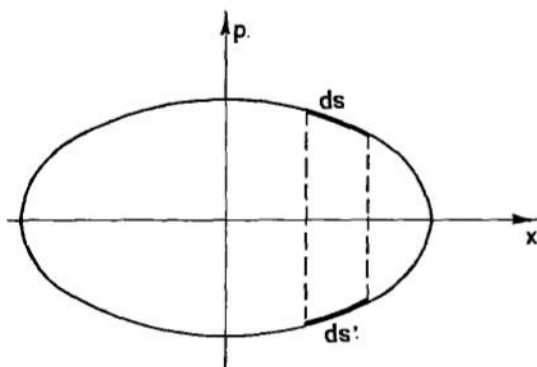
3.10. Na osnovu rezultata prethodnog zadatka izračunati verovatnoću nalaženja klasičnog linearnog harmonijskog oscilatora amplitude  $A$  u nekoj tački između  $x$  i  $x+dx$  (vidi zadatak 1.10).

### Rešenje

Kao što je pokazano u zadatku 3.1, fazna trajektorija klasičnog harmonijskog oscilatora je elipsa (slika 3.6) sa jednačinom:

$$\frac{x^2}{2E} + \frac{p^2}{2mE} = 1,$$

$$\frac{m\omega_0^2}{2E}$$



Slika 3.6.

i verovatnoća da se oscilator nađe između  $x$  i  $x+dx$  je istovetna sa verovatnoćom da se njegova fazna tačka nađe na luku  $ds$  ili  $ds'$  fazne trajektorije;  $ds$  ovde igra ulogu  $d\Sigma$  iz prethodnog zadatka. Tražena verovatnoća, će dakle, biti:

$$dW = 2 \frac{ds}{|\text{grad } H|};$$

$$\int_L \frac{ds}{|\text{grad } H|}$$

faktor 2 se pojavljuje zbog toga što su verovatnoće nalaženja fazne tačke na  $ds$  i na  $ds'$  jednake. Prema jednačini fazne trajektorije, za element dužine nalazimo:

$$ds = \sqrt{dx^2 + dp^2} = \sqrt{1 + \left(m^2 \omega_0^2 \frac{x}{p}\right)^2} dx.$$

S druge strane, hamiltonijan linearnog harmonijskog oscilatora je dat poznatom relacijom:

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2,$$

tako da dalje nalazimo:

$$\begin{aligned} |\text{grad } H| &= \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \sqrt{(m \omega_0^2 x)^2 + \left( \frac{p}{m} \right)^2} = \\ &= \frac{p}{m} \sqrt{\left( \frac{m^2 \omega_0^2 x}{p} \right)^2 + 1}. \end{aligned}$$

Uvrstimo li ove rezultate u izraz za traženu verovatnoću, dobićemo:

$$dW = 2 \frac{\frac{mdx}{p}}{\int_L \frac{mdx}{p}} = \frac{2 \frac{dx}{v}}{\int_L \frac{dx}{v}}, \quad \left( v = \frac{p}{m} \right),$$

Integral u imeniocu jednak je očividno ukupnom vremenu potrebnom da fazna tačka obiđe celu faznu trajektoriju, tj. periodu posmatranog harmonijskog oscilatora,  $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$ . Pošto se brzina harmonijskog oscilatora može izraziti u funkciji njegove amplitude i trenutne koordinate pomoću zakona održanja energije:

$$\frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 = \frac{1}{2} m \omega_0^2 A^2,$$

odakle sledi:

$$\dot{x}^2 = \omega_0^2 (A^2 - x^2),$$

dobijamo definitivno:

$$dW = \frac{2 \frac{dx}{\omega_0 \sqrt{A^2 - x^2}}}{\frac{2\pi}{\omega_0}} = \frac{1}{\pi} \frac{dx}{\sqrt{A^2 - x^2}},$$

što se poklapa sa rezultatom zadatka 1. **10.**

3.11. *Fizički sistem se sastoji od N međusobno neinteragujućih čestica i ima ukupnu energiju  $E = M \varepsilon_0$ , gde je  $\varepsilon_0$  poznata karakteristična energija sistema, a M je ceo broj između  $-N$  i  $+N$ . Naći statističku verovatnoću (tj. broj načina na koji se posmatranih N čestica mogu rasporediti) za najverovatniju distribuciju čestica, ukoliko se svaka od njih može nalaziti:*

- samo u energetske stanjima sa energijom  $+\varepsilon_0$  i  $-\varepsilon_0$ ;
- u energetske stanjima sa energijama  $+\varepsilon_0$ ,  $0$  i  $-\varepsilon_0$ .



## R e š e n j e

a) Ako su česticama posmatranog sistema dostupna samo dva energetska nivoa,  $+\varepsilon_0$  i  $-\varepsilon_0$ , možemo pisati:

$$N = N_+ + N_-, \quad M \varepsilon_0 = N_+ \varepsilon_0 - N_- \varepsilon_0,$$

gde  $N_+$  i  $N_-$  označavaju brojeve čestica koje se nalaze na korespondentim nivoima. Napisanim uslovima su ti brojevi *jednoznačno* određeni i imamo:

$$N_+ = \frac{1}{2}(N+M), \quad N_- = \frac{1}{2}(N-M),$$

tako da je broj načina na koje se navedena distribucija može realizovati (statistička verovatnoća) dat poznatim obrascem iz kombinatorike:

$$P = \frac{N!}{N_+! N_-!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+M)\right]! \left[\frac{1}{2}(N-M)\right]!}.$$

b) U slučaju kada česticama postaje dostupan i treći energetski nivo, možemo pisati opet;

$$N = N_+ + N_0 + N_-, \quad M \varepsilon_0 = N_+ \varepsilon_0 - N_- \varepsilon_0, \quad (3.24)$$

gde  $N_+$  i  $N_-$  imaju isti smisao kao u prvom delu zadatka, a  $N_0$  je broj čestica koje zasedaju nivo sa energijom nula. Statistička verovatnoća je ovde:

$$P = \frac{N!}{N_+! N_0! N_-!}.$$

Uslovi konstantnosti broja čestica i energije (3.24) ovde nisu dovoljni za jednoznačno određivanje triju brojeva:  $N_+$ ,  $N_0$  i  $N_-$ , što znači da, za razliku od prethodnog slučaja, mogu biti realizovane različite distribucije. Najverovatnija će biti ona za koju je  $P$  maksimalno. Pošto je logaritam monotona funkcija, maksimum funkcije  $P$  poklapaće se sa maksimumom  $\ln P$ . Dakle:

$$\begin{aligned} \ln P &= \ln N! - \ln N_+! - \ln N_0! - \ln N_-! = \\ &= \ln N! - N_+ \ln \left(\frac{N_+}{e}\right) - N_0 \ln \left(\frac{N_0}{e}\right) - N_- \ln \left(\frac{N_-}{e}\right); \end{aligned}$$

u poslednjem izrazu je primenjena poznata Stirlingova formula, prema kojoj za vrlo velike vrednosti  $N$  imamo  $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$ .

Obrazujemo li varijaciju nađenog izraza, nakon nezatnog sređivanja nazovimo!

$$\delta \ln P = -(\ln N_+ \delta N_+ + \ln N_0 \delta N_0 + \ln N_- \delta N_-) = 0;$$

u ovako formiranom uslovu ekstremalnosti funkcije  $\ln P$ , varijacije  $\delta N_+$ ,  $\delta N_0$  i  $\delta N_-$  nisu nezavisne, već su vezane relacijama koje se dobijaju variranjem jednačina (3.24):

$$\delta N_+ + \delta N_0 + \delta N_- = 0, \quad \delta N_+ - \delta N_- = 0.$$

Eliminišemo li, dakle,  $\delta N_+$  i  $\delta N_-$  nalazimo:

$$\delta \ln P = - \left( -\frac{1}{2} \ln N_+ \delta N_0 + \ln N_0 \delta N_0 - \frac{1}{2} \ln N_- \delta N_0 \right) = 0,$$

odnosno, pošto je preostala varijacija  $\delta N_0$  nezavisna, te koeficijent uz nju mora biti jednak nuli:

$$N_0^2 = N_+ N_- \quad (3.25)$$

Istovremenim rešavanjem sistema jednačina (3.24) i (3.25) dobijamo brojeve čestica na pojedinim nivoima energije u najverovatnijem stanju, tj. u stanju koje se realizuje sa maksimalnim brojem različitih kombinacija. Ovaj sistem jednačina je najlakše rešiti ako se zapazi da zbog (3.25) brojevi  $N_-$ ,  $N_0$  i  $N_+$  obrazuju geometrijsku progresiju, tako da se može staviti  $N_0 = N_- x$ ,  $N_+ = N_- x^2$ , označavajući sa  $x$  nepoznati količnik te geometrijske progresije. Ovim je (3.25) identički zadovoljena, a jednačine (3.24) daju:

$$N_- (1 + x + x^2) = N, \quad N_- (x^2 - 1) = M.$$

Deljenjem se odavde dobija kvadratna jednačina za određivanje  $x$ , koja nakon sređivanja postaje:

$$(N - M)x^2 - Mx - (N + M) = 0,$$

i ima, kako se neposredno vidi, uvek samo jedan pozitivan koren; samo taj koren naravno, dolazi u obzir. Dovođenje zadatka se ostavlja za samostalnu vežbu.

3.12. *Posmatrati sistem koji se sastoji od  $N=20$  čestica. Ove čestice se mogu nalaziti u četiri različita energetska stanja, sa energijama  $\epsilon_0$ ,  $2\epsilon_0$ ,  $3\epsilon_0$ ,  $4\epsilon_0$  respektivno, gde je  $\epsilon_0$  opet neka poznata energija, karakteristična za dati sistem. Sistem se nalazi u takvom makrostanju da je srednja energija po čestici  $\alpha\epsilon_0$ , gde je  $\alpha$  neki pozitivan broj između 1 i 4 (ove granične vrednosti  $\alpha$  uzima kad se sve čestice nalaze u stanju sa energijom  $\epsilon_0$ , odnosno  $4\epsilon_0$ ).*

a) *Naći najverovatniju raspodelu čestica po energetskim nivoima, ako se radi o makrostanju sa  $\alpha=3$ .*

b) *Utvrditi u kojim se granicama sme kretati parametar  $\alpha$  da najverovatnija raspodela bude okarakterisana opadanjem broja čestica sa porastom energije nivoa.*

### R e š e n j e

Označimo sa  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  brojeve čestica na odgovarajućim nivoima. Uslovi zadatka daju:

$$\sum_{j=1}^4 N_j = 20, \quad \sum_{j=1}^4 j \epsilon_0 N_j = 20 \alpha \epsilon_0,$$

[ove jednačine su ekvivalentne jednačinama (3.24) iz prethodnog zadatka], a statistička verovatnoća iznosi:

$$P = \frac{20!}{N_1! N_2! N_3! N_4!}, \quad (3.26)$$

tako da dobijamo:

$$\begin{aligned}\ln P &= \ln 20! - \sum_{j=1}^4 \ln N_j! = \\ &= \ln 20! - \sum_{j=1}^4 N_j \ln \left( \frac{N_j}{e} \right); \end{aligned}$$

i ovde je u poslednjem izrazu iskorišćena Stirlingova formula. Radeći kao i u prethodnom zadatku imamo dalje:

$$\begin{aligned}\delta \ln P &= - \sum_{j=1}^4 \ln N_j \delta N_j = 0, \\ \sum_{j=1}^4 \delta N_j &= 0, \quad \sum_{j=1}^4 j \delta N_j = 0;\end{aligned}$$

poslednje dve relacije su dobijene variranjem uslova (3.26). Za razliku od prethodnog zadatka, ovde direktna eliminacija zavisnih varijacija nije matematički najpodesnija. Zgodnije je primeniti metod vezanih ekstremuma, tj. pomenute dve relacije pomnožiti neodređenim multiplikatorima  $\lambda$  i  $\mu$ , pa ih sabrati sa  $\delta \ln P$ . Tako izlazi:

$$- \sum_{j=1}^4 (\ln N_j - \lambda - \mu j) \delta N_j = 0. \quad (3.27)$$

Multiplikatore  $\lambda$  i  $\mu$  sad možemo odrediti tako da koeficijenti uz zavisne varijacije budu jednaki nuli. Koeficijenti uz ostale varijacije moraju onda biti jednaki nuli zbog uslova (3.27), tako da dobijamo:

$$\begin{aligned}\ln N_j - \lambda - \mu j &= 0, \\ N_j &= e^{\lambda + \mu j} = Ax^j,\end{aligned} \quad (3.28)$$

gde su uvedene oznake  $A = e^\lambda$ ,  $x = e^\mu$ . Dobijeni rezultat pokazuje da i ovde brojevi čestica na pojedinim energetskim nivoima (tzv. »naseljenosti« ili »populacije« nivoa) obrazuju geometrijsku progresiju. Multiplikatore  $\lambda$  i  $\mu$ , odnosno veličine  $A$  i  $x$  koje su sa njima u vezi, možemo odrediti is uzlova (3.26). Ovi uslovi daju:

$$\begin{aligned}Ax + Ax^2 + Ax^3 + Ax^4 &= 20, \\ \epsilon_0 (Ax + 2Ax^2 + 3Ax^3 + 4Ax^4) &= 20 \alpha \epsilon_0.\end{aligned}$$

Deljenjem ovih dveju jednačina i sređivanjem nalazimo definitivno:

$$(4 - \alpha) x^3 + (3 - \alpha) x^2 + (2 - \alpha) x + (1 - \alpha) = 0. \quad (3.29)$$

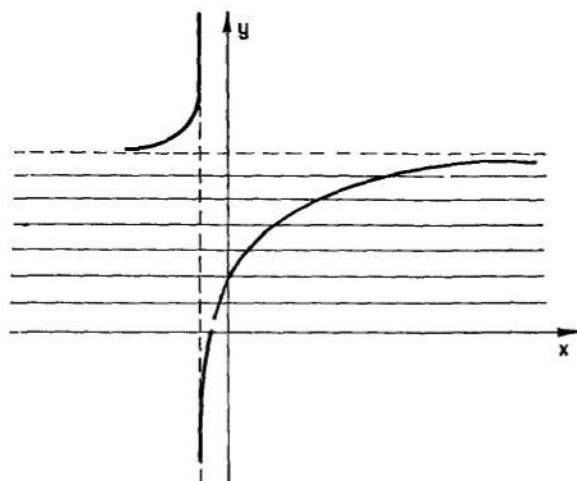
Ova jednačina će nam poslužiti kao polazna tačka za odgovore na pitanja postavljena u zadatku. Pre nego što na ovo predemo, zadržimo se još malo na osobinama ove jednačine. Prepišimo je u obliku:

$$\frac{4x^3 + 3x^2 + 2x + 1}{x^3 + x^2 + x + 1} = \alpha,$$

koji je podesniji za diskusiju broja realnih rešenja analizirane jednačine pri različitim vrednostima parametra  $\alpha$ , kao i njihovog položaja. Grafik funkcije:

$$y = \frac{4x^3 + 3x^2 + 2x + 1}{x^3 + x^2 + x + 1}$$

(vidi sliku 3.7.) ima horizontalnu asimptotu  $y=4$  i vertikalnu asimptotu  $x=-1$ ; postoji samo jedna realna nula, približno na  $-0,6$ . Presek ove krive i horizontalne prave  $y=\alpha$  daje realne korene jednačine (3.29). Vidimo da za  $\alpha \in (1,4)$ , realan koren



Slika 3.7.

leži između  $x=0$  (za  $\alpha=1$ ) i  $x=\infty$  (za  $\alpha=4$ ). Nije teško proveriti da će za  $\alpha=2,5$  realno rešenje biti upravo  $x=1$ . Dakle, vrednost realnog rešenja posmatrane jednačine monotonno raste sa porastom parametra  $\alpha$ . Ovi zaključci će nam biti važni kod davanja odgovora na pitanja postavljena u zadatku.

a) Ako je  $\alpha=3$ , dobijamo  $x \approx 1,52$ ,  $A \approx 1,6$ , tako da populaciju pojedinih energetskih nivoa u najverovatnijem stanju nalazimo po formuli:

$$N_j = 1,6 (1,52)^j, \quad (j = 1, 2, 3, 4)$$

ili, konkretno:  $N_1=2$ ,  $N_2=4$ ,  $N_3=6$ ,  $N_4=8$ . Zapazimo da je ovo makrostanje okarakterisano porastom populacije nivoa sa porastom energije. Ovakva situacija se označava kao »inverzna populacija nivoa«, za razliku od »normalne«, pri kojoj populacija opada sa porastom energije nivoa.

b) Da bi populacija bila »normalna«, tj. da bi predstavljala opadajući geometrijsku progresiju, treba da bude  $x < 1$ . Sa slike 3.7. se vidi da će to biti ako je  $\alpha < 2,5$ , tj. ako je srednja energija po čestici manja od  $2,5 \epsilon_0$ .

#### 4. MIKROKANONSKI ANSAMBL

Ako je sistem, koji se sastoji od velikog broja ( $N$ ) čestica, izolovan od okolne sredine dostigao stanje termodinamičke ravnoteže (pri zadanim vrednostima spoljašnjih parametara  $a_s$ ), energija ovog sistema je konstantna i leži u uskom intervalu između  $E$  i  $E + \delta E$ . Ovom makrostanju odgovara ceo jedan beskonačan skup (ansambl) sistema, različitih mikrostanja, čije reprezentativne tačke zauzimaju deo faznog prostora između dve bliske hiperpovrši konstantne energije:  $E^* < H(q_i, p_i, a_s) < E^* + \delta E^*$ . Za sve članove ansambla su broj čestica  $N$ , kao i spoljašni parametri, isti.

Faznu gustinu verovatnoće određuje u ovom slučaju *postulat jednake verovatnoće a priori*, koji glasi:

kad se izolovan sistem nalazi u termodinamičkoj ravnoteži njegovo stanje može sa podjednakom verovatnoćom biti bilo koje od stanja, koja zadovoljavaju zadane makroskopske uslove:

$$w(q_i, p_i, a_s) = \begin{cases} \left[ \int_{E^* < H < E^* + \delta E^*} d\tau \right]^{-1} & E^* < H(q_i, p_i, a_s) < E^* + \delta E^* \\ 0 & \text{van ove oblasti.} \end{cases} \quad (4.1)$$

Statistički ansambl, određen ovom raspodelom verovatnoće, naziva se mikrokanonski ansambl, sa sama raspodela — mikrokanonska raspodela. Prema tome, mikrokanonski ansambl opisuje izolovan sistem koji je dostigao termodinamičku ravnotežu.

Ukoliko pustimo da  $E \rightarrow 0$  (granični slučaj klasične statističke mehanike) i posmatramo jednu površ konstantne energije u faznom prostoru  $H(q_i, p_i, a_s) = E^*$ , verovatnoća da se ostvari neko stanje koje pripada delu  $\mathcal{D}$  ove površi ( $\mathcal{D} \in H(q_i, p_i, a_s) = E^*$ ) data je integralom po  $\mathcal{D}$ :

$$P_{\{\mathcal{D}\}} = \int_{\mathcal{D}} w(q_i, p_i, a_s) d\Sigma \quad (4.2)$$

Fazna gustina verovatnoće  $\omega$ , međutim, u ovom slučaju ne može biti zadana direktno po analogiji sa (4.1), tj. ne možemo uzeti:

$$w(q_i, p_i, a_s) d\Sigma = d\Sigma / \Omega(E^*, a_s)$$

jer površinski integral  $\int_{\mathcal{D}} d\Sigma$  ne mora biti invarijantan sa vremenom, dok zapreminski delovi faznog prostora, prema Liuvilovoj teoremi, to jesu. Stoga za funkciju raspodele verovatnoće na površi konstantne energije uzimamo:

$$w d\Sigma = \frac{d\Sigma}{\int_{H=E^*} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}}, \quad (4.3)$$

gde se integracija vrši po celoj površi konstantne energije (vidi zadatak 3.9).

Na osnovu ovoga za verovatnoću da stanje sistema leži u delu  $\mathcal{D}$  površi konstantne energije dobijamo izraz:

$$w_{\{\mathcal{D}\}} = \frac{1}{\int_{H=E^*} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}} \cdot \int_{\mathcal{D}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}, \quad (4.4)$$

koji je invarijantan sa vremenom.

Važan pojam koji se uvodi u vezi sa ovim je *gustina stanja* sistema na površi konstantne energije: ako sa  $\Gamma^*(E, N, a_s)$  označimo broj stanja posmatranog sistema od  $N$  čestica sa energijom između 0 i  $E^*$ ,

$$\Gamma^*(E^*; N, a_s) = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \cdot \int_{H \leq E^*} d\tau$$

(uporedi sa jednačinom (3.13))

gustina stanja se definiše kao:

$$\Omega^*(E^*, N, a_s) \equiv \frac{d}{dE} \Gamma^*(E^*; N, a_s) = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \int \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}. \quad (4.5)$$

(Za dokaz poslednje jednakosti u (4.5) videti zadatak 4.7).

Preko gustine stanja statistički se definiše *entropija* relacijom:

$$S = k \ln \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \int_{E^* < H < E^* + \delta E^*} d\tau = k \ln \Omega^*(E^*) \delta E^* \quad (4.6)$$

Sistemi, kod kojih pri velikom broju čestica ( $N \rightarrow \infty$ ) važi približno i relacija:

$$S = h \ln \Omega^*(E^*) \delta E^* \approx k \ln \Gamma^*(E^*), \quad (4.7)$$

nazivaju se *normalnim* sistemima u statističko-termodinamičkom smislu.

Temperatura je statistički definisana izrazom:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E^*} \right)_{N, V} \quad (4.8)$$

Ukoliko je jedini spoljni parametar zapremina, iz entropije nalazimo i pritisak, preko relacije:

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E^*, N} \quad (4.9)$$

(vidi zadatak 4.9).

Ovo su osnovne veličine na kojima bazira termodinamika mikrokanonskog ansambla.

4.1. Čestica se nalazi u zapremini  $V$ , izvan polja sila.

a) Naći gustinu stanja na energetskej hiperpovršini  $H(q_i, p_i, V) = E$ .

b) Primeniti dobijeni rezultat na sistem od  $N$  slobodnih elektrona koji se nalazi na temperaturi  $T = 0$  °K, znajući da su u tom slučaju popunjeni svi nivoi energije od nultog do nekog maksimalnog energetskeg nivoa  $E_F$  (Fermijeva energija, definisana relacijom  $\int_0^{E_F} \Omega^*(E) dE = N$ ). Vodeći računa o degeneraciji nivoa zbog spina elektrona, naći jednoelektronsku gustinu stanja  $\Omega^*(E)$  u funkciji  $E_F$  i  $N$ , smatrajući da elektroni obrazuju idealan gas.

**R e š e n j e**

a) Polazeći od hamiltonijana za jednu česticu:

$$H = \frac{p^2}{2m} = E$$

nalazimo gustinu stanja u funkciji  $E$  i  $V$ :  $|\text{grad } H| = \frac{p}{m} = 2\sqrt{\frac{E}{m}}$ ,

$$\Omega^*(E) = \frac{1}{h^3} \int_{H=E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\frac{E}{m}}} \cdot 4\pi \cdot 2mE = \frac{V \cdot 2\pi (2m)^{3/2} E^{1/2}}{h^3}$$

b) Ako je posmatrana čestica elektron, dobijeni izraz za gustinu stanja ćemo pomnožiti sa dva, usled spinske degeneracije. Zatim nalazimo vezu između broja elektrona  $N$ , zapremine  $V$  i Fermijeve energije  $E_F$ :  $\Omega^*(E)_{el} = 4\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$ ,

$$N = \int_0^{E_F} \Omega^*(E)_{el} dE = 4\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{8\pi}{3} V \left( \frac{2m}{h^2} E_F \right)^{3/2}$$

pomoću koje izražavamo jednoelektronsku gustinu stanja u funkciji  $E_F$  i  $N$ :

$$4\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{E_F^{3/2}}, \quad \Omega^*(E)_{el} = \frac{3N}{2} \frac{E^{1/2}}{E_F^{3/2}}$$

Često je potrebno znati gustinu stanja na samom Fermijevom nivou:

$$\Omega^*(E_F)_{el} = \frac{3N}{2E_F}$$

4.2. Idealni gas, koji se sastoji od  $N$  tačkastih molekula, nalazi se u zapremini  $V$ . Koristeći rezultate zadatka 3.7. naći termičku jednačinu stanja za ovaj sistem.

**R e š e n j e**

U zadatku 3.7. nađen je broj stanja posmatranog sistema sa energijom između 0 i  $E$ :

$$\Gamma^*(E, N, V) = \frac{V^N \pi^{3N/2}}{h^{3N} \cdot N!} \cdot \frac{(2mE)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

Odatle nalazimo entropiju sistema:

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &\approx k \ln \Gamma^*(E, N, V) = \\ &= Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2E}{3N} + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\}, \end{aligned}$$

pri čemu smo upotreбили Stirlingovu formulu (1.21).

Iz entropije prema formuli (4.8) nalazimo temperaturu:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = Nk \frac{3}{2E},$$

a zatim i pritisak (prema (4.9)):

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

tako da termička jednačina stanja glasi:

$$pV = NkT.$$

4.3. Nivoi energije oscilatora frekvencije su oblika

$$\epsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Ako se sistem sastoji od  $N$  oscilatora, zanemarljive međusobne interackije, energija sistema iznosi:

$$E = (1/2) \cdot N h \nu + M h \nu, \text{ gde je } M \text{ ceo broj.}$$

Naći entropiju ovog sistema, kao i vezu između temperature sistema  $T$  i energije  $E$ .

**R e š e n j e**

Entropiju nalazimo pomoću relacije:

$$S = k \lim_{\delta E \rightarrow 0} \ln \Omega^*(E^*) \delta E^* = k \ln W(E^*)$$

odnosno preko broja mikrostanja  $W$  pomoću kojih se ostvaruje makrostanje zadane energije  $E^*$ .



Taj broj je jednak broju načina na koji  $M$  elemenata može da se uzme od ukupno  $N$  elemenata (vidi zadatak 1.15):

$$W = \frac{(M+N-1)!}{M(N-1)!},$$

tako da koristeći Stirlingovu formulu pri  $N \gg 1$ ,  $M \gg 1$ , dobijamo:

$$S = k \{ (M+N) \ln (M+N) - M \ln M - N \ln N \}.$$

Temperaturu nalazimo prema formuli (4.8) izraženu preko  $M$ , odnosno preko  $E$  i  $N$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E^*} &= \frac{\partial S}{\partial M} \cdot \frac{\partial M}{\partial E^*} = k \ln \left( \frac{M+N}{N} \right) \cdot \frac{\partial M}{\partial E^*} = \frac{k}{h\nu} \ln \frac{M + \frac{N}{2} + \frac{N}{2}}{M + \frac{N}{2} - \frac{N}{2}} \\ &= \frac{k}{h\nu} \ln \left( \frac{E^*/N + \frac{1}{2} h\nu}{E^*/N - \frac{1}{2} h\nu} \right). \end{aligned}$$

Ako poslednju jednačinu rešimo po  $E^*$ , dobijamo:

$$E^* = N \left\{ \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{kT}} \right\}.$$

4.4. Sistem se sastoji od  $N$  nezavisnih oscilatora, frekvence oscilovanja  $\nu$ .

Tretirajući ovaj sistem klasično naći entropiju sistema  $S$  kao i energiju sistema  $E$  u funkciji temperature  $T$ . Uporediti dobijeni rezultat za  $E=E(T)$  sa rezultatom zadatka 4.3.

### Rešenje

Polazeći od rezultata zadatka 3.8 za broj stanja sa energijom između 0 i  $E$  imamo:

$$\Gamma^*(E, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{E}{h\nu} \right)^N$$

i odatle nalazimo entropiju, koristeći jednačinu (4.7) kao i Stirlingovu formulu:

$$S \approx k \ln \Gamma^*(E) = Nk \ln \frac{E}{h\nu} - N \ln \frac{N}{e},$$

a na osnovu jednačine (4.8) dobijamo i temperaturu, tako da odmah možemo napisati vezu između energije i temperature:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{Nk}{E}, \quad E = NkT.$$

U zadatku 4.3, gde je isti problem tretiran kvantno-mehanički, dobili smo:

$$E = N \left\{ \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \right\}.$$

U oblasti visokih temperatura, gde je  $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ , važi približno:

$$E \cong N \left\{ \frac{1}{2} h\nu + kT \right\} = N \cdot \frac{1}{2} h\nu + NkT,$$

tj. dobijamo klasičan rezultat, do na član  $N \cdot \frac{1}{2} h\nu$ , bitan za kvantno-mehanički prilaz.

4.5. Sistem se sastoji od  $N$  nezavisnih čestica. Svaka čestica može da se nalazi samo na jednom od dva energetska nivoa  $-\epsilon_0, \epsilon_0$ .

a) Na osnovu rezultata zadatka 3.11 za broj mikrostanja preko kojih može da se ostvari makrostanje energije  $E = n \epsilon_0$  ( $n = -N, \dots, N$ ) naći entropiju  $S$  temperaturu  $T$  sistema u funkciji energije  $E$ .

b) Ispitati u kojoj je oblasti energije sistem normalan u statističko-termodinamičkom smislu i u toj oblasti naći vezu između  $E$  i  $T$ , kao i toplotni kapacitet  $C$ .

**R e š e n j e**

a) Broj mikrostanja prema zadatku 3.11 iznosi:

$$W = \frac{N!}{\left[ \frac{1}{2} (N-n) \right]! \cdot \left[ \frac{1}{2} (N+n) \right]!},$$

tako da koristeći Stirlingovu formulu nalazimo:

$$S = k \ln W \approx k \left\{ N \ln N - \frac{1}{2} (N-n) \ln \frac{1}{2} (N-n) - \frac{1}{2} (N+n) \ln \frac{1}{2} (N+n) \right\},$$

odakle preko relacije (4.8) dobijamo:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{\partial S}{\partial n} = \frac{1}{2} \frac{k}{\epsilon_0} \ln \frac{N-n}{N+n}.$$

b) Vidimo da je  $T > 0$  samo pri  $n < 0$ , odnosno pri  $E < 0$ ; samo u oblasti negativnih energija sistem je normalan u statističko-termodinamičkom smislu. U ovoj oblasti nalazimo vezu između  $T$  i  $E$  polazeći od nađenog rezultata:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2} \frac{k}{\epsilon_0} \ln \frac{N-n}{N+n},$$

odakle sledi:

$$n = N \frac{1 - e^{2\varepsilon_0/kT}}{1 + e^{2\varepsilon_0/kT}} = -N \operatorname{th} \frac{\varepsilon_0}{kT},$$

pa je:  $E = n \varepsilon_0 = -N \varepsilon_0 \operatorname{th} \frac{\varepsilon_0}{kT}$ .

Odavde nalazimo i toplotni kapacitet sistema:

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{Nk \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2}{\operatorname{cosh}^2 \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)}.$$

4.6. Čestica spina  $1/2$  i magnetnog momenta  $\vec{\mu}$  u spoljnom magnetnom polju  $\vec{B}$  može da se nađe na jednom od dva energetska nivoa  $-\mu B$  i  $+\mu B$ , koji odgovaraju orijentaciji  $\vec{\mu}$  u smeru  $\vec{B}$  i u smeru  $-\vec{B}$ .

Za sistem od  $N$  ovakvih čestica, ukupne energije  $E = n \mu B$ , naći entropiju, a zatim izraziti energiju  $E$  i ukupni magnetni momenat sistema  $M$  u funkciji temperature. Međusobnu interakciju magnetnih momenata zanemariti.

### Rešenje

Ovaj zadatak rešavamo direktno na osnovu zadatka 4.5. U ovom slučaju je  $\varepsilon_0 = \mu B$ , pa za  $n < 0$  imamo:

$$S \cong k \left\{ N \ln N - \frac{1}{2} (N-n) \ln \frac{1}{2} (N-n) - \frac{1}{2} (N+n) \ln \frac{1}{2} (N+n) \right\},$$

$$n = -N \operatorname{th} \left( \frac{\mu B}{kT} \right),$$

$$E = -N \mu B \operatorname{th} \left( \frac{\mu B}{kT} \right),$$

$$M = n \mu = -N \mu \operatorname{th} \left( \frac{\mu B}{kT} \right),$$

4.7. Pokazati da ako je srednja vrednost po vremenu od veličine  $A = \frac{\partial H(q, P, a)}{\partial a}$  jednaka odgovarajućoj srednjoj vrednosti po faznom prostoru (ergodička hipoteza):

$$\bar{A} = \frac{\int_{H=E} \frac{A d\Sigma}{|\operatorname{grad} H|}}{\int_{H=E} \frac{d\Sigma}{|\operatorname{grad} H|}},$$

da je onda integral  $\int_{H \leq E} d\vec{i} = \Gamma(E, a)$  invarijantan pri kvazistatičkom adijabatskom procesu u kome se  $a$  menja veoma sporo.

## Rešenje

Proces pri kome se menja parametar koji određuje čisto mehaničko uzajamno dejstvo sistema sa spoljašnjim sistemima naziva se kvazistatičkim adijabat-skim procesom ukoliko se  $a$  menja tako sporo da se hamiltonijan sistema transformiše tako da se njegova zavisnost od kanonskih promenljivih ne menja, tj.  $H(q, p, a) \rightarrow H(q, p, a+da)$  pri  $\frac{da}{dt} \rightarrow 0$ . Pri promeni parametra  $a$  za  $da$  veličina

$\Gamma(E, a)$  promeni se za:

$$d\Gamma = \Gamma(E+dE, a+da) - \Gamma(E, a) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E}\right)_a dE + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial a}\right)_E da \quad (4.10)$$

gde je uzeto u obzir da se pri datom procesu menja i energija sistema. Rezultat je isti kao kad se  $\Gamma$  promeni pri pomeranju površi konstantne energije od  $H(a)=E$  do  $H(a)=E+dE$  (prvi sabirak u poslednjoj relaciji) i kada se ista površ pomeri od  $H(a)=E$  do  $H(a+da)=E$  kao rezultat promene parametra  $a$  isključivo (drugi sabirak u poslednjoj relaciji).

Ako pretpostavimo da se  $a$  menja za  $da$  sa konstantnom brzinom u intervalu vremena od 0 do  $t_1$ , onda je promena energije u datom procesu određena sa:

$$dE = \int_0^{t_1} \frac{dH}{dt} dt = \int_0^{t_1} \left\{ \left[ \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial H}{\partial q} \dot{q} \right] + \frac{\partial H}{\partial a} \dot{a} \right\} dt.$$

Međutim, prema Hamiltonovim jednačinama izraz u srednjoj zagradi je jednak nuli, pa nalazimo:

$$dE = \int_0^{t_1} \frac{\partial H}{\partial a} \dot{a} dt = \dot{a} \int_0^{t_1} A dt = \bar{\bar{A}} da$$

gde smo sa  $\bar{\bar{A}}$  označili srednju vrednost veličine  $A$  po vremenu. Ako pretpostavimo da je sistem ergodičan, onda je zadovoljena relacija  $\bar{\bar{A}} = \bar{A}$  gde je  $\bar{A}$  srednja vrednost po faznom prostoru. Tako je:

$$dE = \bar{A} da = da \frac{\int_{H=E} \frac{A}{|\text{grad } H|} d\Sigma}{\int_{H=E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}}. \quad (4.11)$$

Relaciju (4.11) možemo napisati u sličnom obliku pomoću čisto geometrijskih razmatranja (vidi sliku 4.1). Neka je  $n$  normala u tački  $A$  na površ  $H(q, p, a)=E$ , i neka ona prolazi kroz površi  $H(q, p, a+da)=E+dE$  i  $H(q, p, a)+A da=E$  u tačkama  $B$  i  $C$  respektivno. Tada, prema definiciji gradijenta nalazimo:

$$\vec{AB} \cdot \text{grad } H = dE$$

i

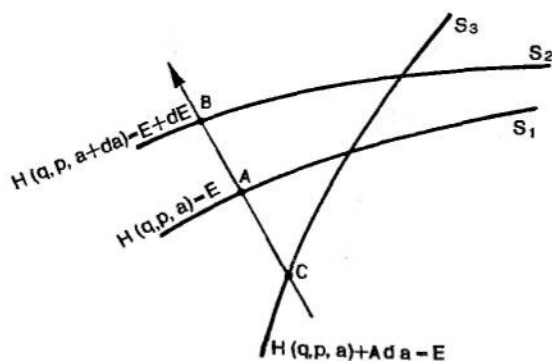
$$\vec{AC} \cdot \text{grad } H = -A da,$$

tako da za zapremine između površi  $S_1$  i  $S_2$ , odnosno između  $S_1$  i  $S_3$  (koje su određene izrazima  $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E}\right) dE$  i  $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial a}\right) da$  respektivno) dobijamo eksplicitno:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E}\right) dE = dE \int_{H=E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|},$$

odnosno:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial a}\right) da = -da \int_{H=E} \frac{A d\Sigma}{|\text{grad } H|}.$$



Slika 4.1.

Na osnovu poslednjih izraza relaciju (4.10) možemo pisati u obliku:

$$d\Gamma = dE \int_{H=E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|} - da \int_{H=E} \frac{A d\Sigma}{|\text{grad } H|}.$$

Međutim, prema relaciji (4.11) desna strana gornje jednakosti jednaka je nuli, pa prema tome je i  $d\Gamma=0$ , što znači da je  $\Gamma(E, a)$  invarijantna veličina.

4.8. Kod mikrokanonskog ansambla fazna gustina verovatnoće može se uvesti i pomoću Dirakove delta-funkcije

$$w [H(q_i, p_i; a_s)] = A \delta [H(q_i, p_i; a_s) - E^*]$$

a) Odrediti normalizacioni faktor  $A$ .

b) Pokazati da se srednja vrednost neke fizičke veličine  $po$ , ansamblu, nađena na osnovu tako uvedene fазne gustine verovatnoće, poklapa sa srednjom vrednošću dobijenom na osnovu formule (4.3).

**R e š e n j e**

a) Faktor se određuje iz uslova normalizacije:

$$A = \frac{1}{\int \delta [H(q_i, p_i; a_s) - E^*] dq_i dp_i} \equiv \frac{1}{\Omega(E^*; a_s)}.$$

Integracija se vrši po celom faznom prostoru.

b) Za fizičku veličinu  $F = F(q_i, p_i, a_s)$  srednja vrednost po ansamblu je po definiciji:

$$\bar{F} = \int F(q_i, p_i; a_s) w(q_i, p_i, a_s) dq_i dp_i,$$

$$\text{pa za } w(q_i, p_i; a_s) = \frac{\delta [H(q_i, p_i; a_s) - E^*]}{\Omega(E^*; a_s)}$$

dobijamo:

$$\bar{F} = \frac{1}{\Omega(E^*, a_s)} \cdot \int F(q_i, p_i; a_s) \delta [H(q_i, p_i; a_s) - E^*] dq_i dp_i.$$

U ovom integralu element zapremine  $dq_i dp_i$  možemo predstaviti kao proizvod elemenata hiperpovrši  $d\Sigma$  i elementa spoljne normale na tu površ  $dn$ , tako da izlazi:

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \frac{1}{\Omega(E^*, a_s)} \cdot \int F(q_i, p_i; a_s) \delta [H(q_i, p_i; a_s) - E^*] d\Sigma \cdot dn = \\ &= \frac{1}{\Omega(E^*, a_s)} \cdot \int F(q_i, p_i; a_s) \cdot \delta [H(q_i, p_i; a_s) - E^*] d\Sigma \cdot \frac{dE^*}{|\text{grad } H|} = \\ &= \frac{1}{\Omega(E^*, a_s)} \int_{H=E^*} F(q_i, p_i; a_s) \frac{d\Sigma}{|\text{grad } H|}, \end{aligned}$$

jer je:

$$dn = \frac{dE^*}{|\text{grad } H|}.$$

Primitimo da se ovde uvedena veličina  $\Omega(E^*, a_s) \equiv \int \delta [H(p_i, q_i, a_s) - E^*] da_i dp_i$  poklapa sa ranije uvedenom definicijom [vidi jednačinu 4.5], što se istim postupkom kao gore lako pokazuje.

Odavde vidimo da se  $\bar{F}$  poklapa sa izrazom koji se dobija pomoću fazne gustine verovatnoće (4.3):

$$w(q_i, p_i, a_s) = \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{1}{|\text{grad } H|}.$$

4.9. Za sisteme, opisane mikrokanonskim ansamblom izračunati pritisak  $p = -\frac{\partial H(a_i, p_i, V)}{\partial V}$  polazeći od faznog integrala:

$$\Omega(E; N, V) = \int_G \delta [H(b_i, p_i, V) - E] da_i dp_i$$

Uzeta da  $H$  zavisi od zapremine  $V$  preko potencijala  $u_i(a_i)$  koji opisuje delovanje zidova i naglo raste na granicama zapremine  $V$ . Oznaka  $G$  znači da se integracija vrši po celom faznom prostoru.

## R e š e n j e

Uopšte,  $H=H(q_i, p_i, a_s)$  gde su  $a_s$  spoljni parametri. Za kvazistatičke procese merene veličine generalisanih sila su jednake odgovarajućim srednjim vrednostima po ansamblu:

$$\overline{A_s} = -\frac{\partial \overline{H}}{\partial a_s}.$$

U posmatranom slučaju jedini spoljni parametar je zapremina, a odgovarajuća generalisana sila je pritisak. Da bismo ga izračunali, potražimo parcijalni izvod  $\Omega$  po  $V$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial V} &= \int \frac{\partial}{\partial V} \delta[H(q_i, p_i, V) - E] dq_i dp_i = \\ &= - \int \frac{\partial}{\partial E} \delta[H(q_i, p_i, V) - E] \frac{\partial H}{\partial V} dq_i dp_i. \end{aligned}$$

Pošto  $\frac{\partial H}{\partial V}$  ne zavisi od  $E$ , možemo pisati:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial V} &= -\frac{\partial}{\partial E} \int \delta[H(q_i, p_i, V) - E] \frac{\partial H}{\partial V} dq_i dp_i = \\ &= -\frac{\partial}{\partial E} \left[ \Omega \frac{\partial H}{\partial V} \right]. \end{aligned}$$

Onda je:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega &= \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{1}{\Omega} \left[ -\frac{\partial \Omega}{\partial E} \cdot \frac{\partial H}{\partial V} - \Omega \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial H}{\partial V} \right] = \\ &= -\frac{\partial H}{\partial V} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega - \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial H}{\partial V}. \end{aligned}$$

Na desnoj strani poslednje jednakosti prvi član ostaje konačan i kad  $N \rightarrow \infty$  ali tako da je uvek ( $N/V = \text{const.}$ ), jer je  $m \Omega$  srazmerno  $V$ , a drugi član opada kao  $\frac{1}{N}$ , pa ga možemo zanemariti. Tako dobijamo:

$$\frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega \cong -\frac{\partial H}{\partial V} \cdot \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = p \cdot \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega.$$

Pri fiksiranoj vrednosti neodređenosti energije  $\delta E = \text{const.}$  možemo pisati:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \ln [\Omega(E) \delta E] &= \frac{\partial}{\partial V} (\ln \Omega(E)) \cdot \delta E, \\ \frac{\partial}{\partial E} \ln [\Omega(E) \delta E] &= \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Omega(E)) \cdot \delta E, \end{aligned}$$

odnosno:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = p = \frac{\partial S}{\partial E} \equiv p \cdot \frac{1}{T}.$$

pa je:

$$p = T \frac{\partial S(E; N, V)}{\partial V}.$$

Ovo je upravo formula (4.9).

4.10. Za sistem čestica sa parnom interakcijom, opisan hamiltonijanom:

$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_k|)$$

naći vezu između pritiska i viriala sila. (Virial sila se definiše kao:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}},$$

gde je  $F_{ij} = -\frac{\partial \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)}{\partial q_i}$  sila parne interakcije između  $i$ -te i  $j$ -te čestice.)

**R e š e n j e**

Poći ćemo opet od faznog integrala:

$$\Omega(E; N, V) = \int_{(\dots V \dots)} \delta[H(q_i, p_i) - E] dq_i dp_i.$$

Pritom ćemo smatrati da  $H$  ne zavisi eksplicitno od zapremine  $V$ , a da je član  $u_V(q_i)$ , koji opisuje delovanje zidova, uključen preko ograničenja oblasti integracije, i to takvog da svaka od koordinata  $q_i$  leži unutar  $V$ , što smo označili simbolom  $(\dots V \dots)$ . (Uporedi sa zadatkom 4.9).

Promenu zapremine je zgodno uzeti u obzir uvođenjem parametra  $\lambda^3$ , kojim množimo  $V$ , što daje:

$$\Omega(E; N, \lambda^3 V) = \int_{(\dots \lambda^3 V \dots)} \delta[H(q_i, p_i) - E] dq_i dp_i.$$

Ako izvršimo smenu promenljivih integracije  $q_i = \lambda q_i$ ,  $p_i = \lambda^{-1} p_i$  lako je videti da to predstavlja, u stvari, jednu kanonsku transformaciju, koja ne menja element fazne zapremine  $dq_i, dp_i$ , a granice intervala pri tom postaju nezavisne od  $\lambda$ :

$$\Omega(E; N, \lambda^3 V) = \int_{(\dots V \dots)} \delta\left[H\left(\lambda q_i, \frac{p_i}{\lambda}\right) - E\right] dq_i dp_i$$

Oдавде nalazimo:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = - \int_{(\dots V \dots)} \frac{\partial}{\partial E} \delta\left[H\left(\lambda q_i, \frac{p_i}{\lambda}\right) - E\right] \frac{\partial H\left(\lambda q_i, \frac{p_i}{\lambda}\right)}{\partial \lambda} dq_i dp_i,$$



odnosno za  $\lambda=1$ :

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} = -\frac{\partial}{\partial E} \Omega \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \overline{H\left(\lambda q_i, \frac{p_i}{\lambda}\right)} \right]_{\lambda=1}.$$

Ovaj izraz možemo i direktno izračunati:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} = \frac{\partial \Omega}{\partial V} \cdot 3V$$

tako da dobijamo:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\lambda=1} = -\frac{\partial}{\partial E} \Omega \cdot \frac{1}{3V} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \overline{H\left(\lambda q_i, \frac{p_i}{\lambda}\right)} \right]_{\lambda=1}.$$

Ako dobijeni rezultat uporedimo sa odgovarajućim rezultatom dobijenim pri traženju pritiska u zadatku 4.10,

$$\frac{\partial \Omega}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial E} \left[ \Omega \frac{\partial \overline{H(q_i, p_i)}}{\partial V} \right],$$

naći ćemo eksplicitno oblik dinamičke promenljive  $-\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial V}$  čiju srednju vrednost predstavlja pritisak:

$$-\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \overline{H\left(\lambda q_i, \frac{p_i}{\lambda}\right)} \right]_{\lambda=1}.$$

Specijalno, za posmatrani slučaj parne interakcije, dobijamo:

$$-\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial V} = \frac{2}{3V} \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{6V} \sum_{i \neq j} (\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}$$

odnosno:

$$p = \frac{2}{3V} \sum_i \frac{\overline{p_i^2}}{2m} + \frac{1}{6V} \sum_{i \neq j} \overline{(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \cdot \vec{F}_{ij}}.$$

Poslednja jednakost izražava takozvanu *teoremu viriala*, prema kojoj je pritisak jednak zbiru  $2/3$  srednje gustine kinetičke energije i  $1/3$  gustine viriala sila.

Važno je napomenuti da ova teorema važi ne samo za slučaj mikrokanonskog ansambla, već i opštije.

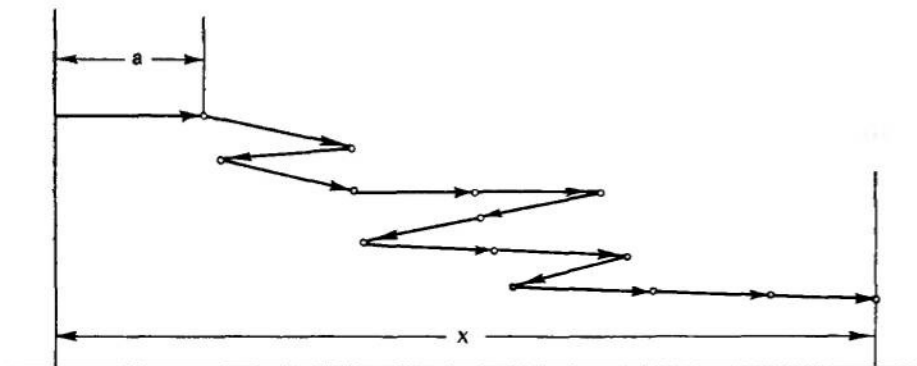
4.11. *Jednodimenzioni lanac se sastoji iz velikog broja ( $N \gg 1$ ) elemenata. Dužina svakog elementa je  $a$ ; rastojanje između krajeva lanca je  $x$ . Elementi mogu slobodno da se okreću oko spojnih tačaka (vidi sliku 4.2).*

a) *Naći entropiju ovog lanca u funkciji  $x$ .*

b) *Naći vezu između temperature  $T$  i generalisane sile (napona) koja je potrebna da bi se krajevi lanca zadržali na rastojanju  $x$ .*

### Rešenje

a) Položaj svakog elementa lanca označićemo znakom »plus« ako je okrenut nadesno, a znakom »minus« ako je okrenut nalevo. (Uporedi zadatak 3.11 i zadatak 4.5. sa ovim).



Slika 4.2.

Broj elemenata  $n_+$ , okrenutih nadesno, i broj elemenata  $n_-$ , okrenutih nalevo, nalazimo iz uslova da je rastojanje između krajeva lanca  $x$ , a ukupan broj elemenata  $N$ :

$$x = (n_+ - n_-) \cdot a \quad n_+ + n_- = N.$$

Broj mikrostanja koja daju makrostanje zadano rastojanjem  $x$ , dat je sa:

$$W(x) = \frac{N!}{n_+! n_-!},$$

gde je  $n_+ = \frac{Na+x}{2a}$ , a  $n_- = \frac{Na-x}{2a}$ . Koristeći Stirlingovu formulu (1.21) dobijamo:

$$\begin{aligned} S(x) &= k \ln W(x) = k \{ N \ln N - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_- \} = \\ &= Nk \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{x}{Na} \right) \ln \left( 1 + \frac{x}{Na} \right) - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{x}{Na} \right) \ln \left( 1 - \frac{x}{Na} \right) \right\}. \end{aligned}$$

b) Generalisanu silu  $X$ , koja odgovara spoljašnjem parametru  $x$ , nalazimo istim postupkom kao u zadatku 4.9, gde je spoljni parametar bila zapremina, a generalisana sila pritisak. Ovde je:

$$X = - \frac{\partial \bar{H}}{\partial x} = T \frac{\partial S(x, N)}{\partial x}.$$

Da bismo lanac zadržali na rastojanju  $x$ , moramo primeniti napon jednak  $-X$ :

$$-T \frac{\partial S(x, N)}{\partial x} = \frac{kT}{2a} \ln \frac{1 + \frac{x}{Na}}{1 - \frac{x}{Na}} = \frac{kT}{Na^2} \cdot x + \dots$$

Poslednja jednakost dobijena je razvijanjem u red, uz uslov  $x \ll Na$ ; prvi član ovog razvoja daje Hukov zakon.

## 5. KANONSKI ANSAMBL

Sistemi koji se razmatraju u laboratorijskim uslovima obično ne zadovoljavaju uslove mikrokanonskog ansambla. Njihova energija nije fiksirana u strogo definisanom malom intervalu  $\delta E^*$ . Zbog toga kod realnih sistema često je podjednako primeniti kanonski ansambl. U tom slučaju posmatraju se zatvoreni sistemi u toplotnom kontaktu sa termostatom, uz pretpostavku da su ostali oblici interakcije među sistemima slabiji. Pod termostatom podrazumevamo sistem sa velikim brojem stepeni slobode, koji može da predaje i prima energiju od sistema iz ansambla u proizvoljnim količinama a da se stanje termostata pri tome ne menja.

Fazna gustina verovatnoće za kanonski ansambl sistema, koji imaju dati fiksirani broj čestica  $N$  i čiji se odnos sa termostatom karakteriše skupom spoljnih parametara  $a_s$ , određena je izrazom:

$$w(q_i, p_i, a_s) = \frac{1}{N! h^f} \frac{e^{-H(q_i, p_i, N, a_s)/kT}}{Z(T, N, a_s)}, \quad (5.1)$$

gde je  $Z(T, N, a_s)$  tzv. statistička suma:

$$Z(T, N, a_s) = \frac{1}{N! h^f} \int e^{-H(q_i, p_i, N, a_s)/kT} d\tau, \quad (5.2)$$

koja se ovde očigledno pojavljuje kao normalizacioni faktor, a integracija se vrši po čitavom faznom prostoru;  $k$  je Bolcmanova konstanta,  $T$  je temperatura termostata i  $h$  je Plankova konstanta. Recipročnu vrednost proizvoda  $kT$  često ćemo označavati sa  $\beta$ ;  $f$  je broj stepeni slobode sistema.

Srednje vrednosti veličina koje karakterišu sistem određene su relacijom (3.8), u kojoj treba upotrebiti izraz (5.1), a veza sa termodinamikom sistema uspostavlja se relacijom:

$$F(T, N, a_s) = -kT \ln Z(T, N, a_s), \quad (5.3)$$

koja definiše slobodnu energiju sistema. Iz slobodne energije prema Meksvelovim relacijama (vidi zadatak 2.1) slede sve ostale termodinamičke veličine sistema.

Postulati o mikrokanonskom ansamblu (4.1) i o kanonskom (5.1) nisu nezavisni. Oni su povezani *Gibsovom teoremom*, koja tvrdi da ako jedan sistem zadovoljava uslove mikrokanonskog ansambla, a ima veoma veliki broj stepeni slobode, onda se svaki njegov mali deo može smatrati elementom jednog kanonskog ansambla, ukoliko se nalazi u slaboj interakciji sa ostalim podsistemima. Drugim, rečima

karakteristike jednog dela nekog izolovanog sistema, čiji je broj stepeni slobode znatno manji od broja stepeni slobode sistema u celini, određene su postulatom (5.1) kanonskog ansambla. Ovde nećemo dokazivati Gibsovu teoremu pošto se to može naći u udžbenicima iz statističke mehanike.

Relacija (5.1) odgovara kanonskom ansamblu klasičnih sistema. Mada ćemo u poglavlju 7 detaljnije, kroz zadatke, razmatrati sisteme sa izrazito kvantnomehničkim svojstvima i u ovo poglavlje je uključen izvestan broj zadataka koji se odnose na takve sisteme koji se od klasičnih razlikuju jedino diskretnošću svojih energetske nivoa.

Pretpostavimo da je svaki sistem ansambla okarakterisan energetskim spektrom  $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ , a svaki energetski nivo  $E_n$  izvesnom degenerisanošću  $l_n$ , gde je  $l_n$  neki pozitivan broj. Fizički, degenerisanost energetskog nivoa odgovara mogućnosti da sistem može da se nađe u nekoliko ( $l_n$ ) različitih stanja sa istom energijom. Statistička suma ansambla određena je relacijom:

$$Z = \sum_n l_n e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (5.4)$$

ako se sumira po svim energijama sistema, ili relacijom:

$$Z = \sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}}, \quad (5.5)$$

ako se sumira po svim mogućim stanjima sistema. Pri tome, odnos:

$$w_n = \frac{l_n e^{-E_n/kT}}{Z} \quad (5.6)$$

možemo da tumačimo kao verovatnoću da pri slučajnom izboru jednog sistema iz ansambla odaberemo sistem koji u tom trenutku ima energiju  $E_n$ . A ako postoji jedan veliki izolovani sistem (termostat) čiji je jedan deo okarakterisan energetskim spektrom  $\{E_n\}$  onda odnos (5.6) ima smisao verovatnoće da u tom trenutku taj podsistem ima energiju  $E_n$ .

Veza sa termodinamikom i u slučaju sistema sa diskretnim energetskim nivoima uspostavlja se relacijom koja je identična relaciji (5.3), a srednja vrednost  $\bar{A}$  neke veličine  $A$ , koja zavisi od energije sistema, određena je odnosom:

$$\bar{A} = \frac{\sum_n A(E_n) l_n e^{-E_n/kT}}{Z}, \quad (5.7)$$

gde je sa  $A(E_n)$  označena vrednost veličine  $A$  kada se sistem nalazi u  $n$ -tom energetskom stanju.

U izvesnim uslovima kvantnomehnička priroda sistema može se zanemariti i u tom slučaju statističke osobine sistema računamo po formulama (5.2) i (3.8) umesto po formulama (5.4) i (5.7). Pokazuje se da je to dozvoljeno kada je tzv. *termalna talasna dužina*:

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}} \quad (5.8)$$

znatno manja od srednjeg rastojanja među česticama koje čine sistem. Pri strogo razmatranju uslova kada se diskretna statistička suma (5.7) može zameniti integralom (5.2) pokazuje se i zašto se pred odgovarajućim intervalom pojavljuje faktor  $1/N! h^f$  čija je uloga sa stanovišta čisto klasične fizike neobjašnjiva. Međutim, u dokazivanje ovih rezultata nećemo se upuštati. Možemo samo da navedemo da se na osnovu odgovarajućeg dokaza formula (5.4), ili (5.5), može u izvesnom smislu smatrati opštijom od formule (5.2).

5.1. Polazeći od definicije za statističku sumu  $Z$  u kanonskom ansamblu pokazati da je tačan sledeći izraz za toplotni kapacitet pri stalnoj zapremini:

$$C_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) \right]_V. \quad (5.9)$$

### R e š e n j e

Navedeni izraz može se verifikovati polazeći od definicije za statističku sumu (5.2) ili od definicije (5.4), odnosno (5.5). Pošto se formula (5.4) može u izvesnom smislu smatrati opštijom od formule (5.2), onda ćemo izraz (5.9) proveriti polazeći od definicije (5.4). Srednja energija sistema sledi prema formuli (5.7):

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_n E_n I_n e^{-\beta E_n}, \quad \left( \beta \equiv \frac{1}{k T} \right).$$

Zapažamo da se gornja relacija može zapisati i u obliku:

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (5.10)$$

što se na osnovu operatorske jednakosti:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -k T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

može transformisati u oblik:

$$\bar{E} = k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Srednja energija sistema  $\bar{E}$  odgovara unutrašnjoj energiji  $U$ , koja je kao termodinamička veličina bila razmatrana u prvom poglavlju.

Prema relaciji (2.18) nalazimo:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) \right]_V,$$

što je i trebalo da se pokaže. Čitaocu se ostavlja za samostalnu vežbu da proveri da bi se isti rezultat dobio i kada bi se srednja energija računala pomoću formule (5.2), imajući u vidu da su operacije integraljenja po faznom prostoru i difenciranja po  $T$  komutativne.

5.2. Jedan složeni sistem sastoji se od podsistema  $A, B, C, \dots$  koji međusobno slabo interaguju. Sistem, sa podsistemima, nalazi se u toplotnoj ravnoteži sa okolinom. Pokazati da su statistička suma sistema i slobodna energija određena formulama:

$$Z_{A+B+C\dots} = Z_A Z_B Z_C \dots, \quad (5.11)$$

$$F_{A+B+C\dots} = F_A + F_B + F_C + \dots, \quad (5.12)$$

gde su  $Z_A, Z_B, Z_C, \dots$  i  $F_A, F_B, F_C, \dots$  statističke sume i slobodne energije podsistema  $A, B, C, \dots$  respektivno.

### Rešenje

Pretpostavimo, radi jednostavnosti, da energetske nivoe  $E_{Ak}, E_{Bl}, E_{Cm}, \dots$  podsistema  $A, B, C, \dots$  nisu degenerisani, tj. da svakom nivou odgovara samo jedno moguće stanje podsistema. U tom slučaju njihove statističke sume slede prema formuli (5.4):

$$Z_A = \sum_k e^{-\beta E_{Ak}},$$

$$Z_B = \sum_l e^{-\beta E_{Bl}},$$

$$Z_C = \sum_m e^{-\beta E_{Cm}},$$

.....

Pošto podsistemi slabo interaguju stanje sistema je potpuno opisano skupom brojeva  $(k, l, m, \dots)$ , a energija sistema približno je jednaka zbiru energija:

$$E_{Ak} + E_{Bl} + E_{Cm} + \dots$$

Na osnovu toga statistička suma sistema jednaka je:

$$\begin{aligned} Z_{A+B+C\dots} &= \sum_k \sum_l \sum_m \dots e^{-\beta(E_{Ak} + E_{Bl} + E_{Cm} + \dots)} \\ &= \sum_k \sum_l \sum_m \dots e^{-\beta E_{Ak}} e^{-\beta E_{Bl}} e^{-\beta E_{Cm}} \dots \\ &= \sum_k e^{-\beta E_{Ak}} \sum_l e^{-\beta E_{Bl}} \sum_m e^{-\beta E_{Cm}} \dots = Z_A Z_B Z_C \dots, \end{aligned}$$

čime je jednakost (5.11) dokazana.

Imajući u vidu definiciju slobodne energije (5.3) jednakost (5.12) jednostavno sledi izjednačavanjem logaritama leve i desne strane relacije (5.11) i množenjem istih sa  $-kT$ .

5.3. Idealni gas od  $N$  jednoatomskih molekula nalazi se u kontaktu sa termostatom temperature  $T$ . Odrediti entropiju i termičku i kaloričku jednačinu stanja ovog sistema. Pretpostaviti da je u pitanju klasičan idealni gas i u relativističkom i u kvantnomehaničkom smislu, tj. pretpostaviti da su brzine molekula daleko manje od brzine svetlosti i da je srednje rastojanje među molekulima daleko veće od odgovarajuće termalne talasne dužine [vidi formulu (5.8)].

## R e š e n j e

U idealnom gasu molekuli međusobno ne interaguju i hamiltonijan sistema može se pisati u obliku zbira kinetičkih energija  $K_i$  ( $i=1, \dots, N$ ) molekula i potencijalne energije  $U_0(q_j)$  ( $j=1, \dots, 3N$ ), u nekom spoljnjem polju. Radi jednostavnosti pretpostavimo da je  $U_0=0$ . U tom slučaju dobijamo:

$$H = \sum_{i=1}^N K_i = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m},$$

gde je  $p_i$  intenzitet impulsa  $i$ -tog molekula, a  $m$  je masa molekula.

Označimo sa  $V$  zapreminu koju zauzima gas i uvedimo Dekartov koordinatni sistem  $x, y, z$ . U tom slučaju element faznog prostora  $d\tau$  možemo pisati u obliku:

$$d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \dots dz_N dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} \dots dp_{Nz},$$

gde su  $x_i, y_i, z_i$  i  $p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}$  prostorne i impulsne koordinate  $i$ -tog molekula, respektivno.

Statističku sumu sistema nalazimo prema formuli (5.2):

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} d\tau.$$

Pošto hamiltonijan ne zavisi od prostornih koordinata onda će odgovarajuća integracija davati samo faktor  $V^N$  u gornjem izrazu za  $Z$ :

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} dp_{1x} \dots dp_{Nz}.$$

S druge strane, očigledno je:

$$p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2,$$

tako da se izračunavanje statističke sume svodi na rešavanje  $3N$  integrala oblika:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_{il}^2}{2m}} dp_{il}, \quad (l=x, y, z),$$

a ovo je upravo Poasonov integral (1.25) sa  $\alpha \equiv \frac{\beta}{2m}$ . Prema tome odmah možemo, da pišemo konačan izraz za  $Z$ :

$$Z = V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N! h^{3N}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N, \quad (5.13)$$

gde smo iskoristili oznaku (5.8) za termalnu talasnu dužinu.

Slobodnu energiju nalazimo po definiciji (5.3), koristeći dobijeni izraz za statističku sumu:

$$F = -kTN \ln V + kTN \ln \lambda_T^3 + kT \ln N!.$$

Pretpostavljajući da je  $N \gg 1$  možemo da iskoristimo Stirlingovu formulu (1.21) i da slobodnu energiju napišemo u obliku:

$$F = -kTN \ln \frac{V}{N\lambda_T^3} - kTN. \quad (5.14)$$

Entropiju idealnog gasa možemo da odredimo prema termodinamičkoj relaciji (2.25) i prema prethodnom izrazu za slobodnu energiju:

$$S = \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \frac{V}{N\lambda_T^3}, \quad (5.15)$$

a ovo je poznata *Sakur-Tetrodeova jednačina* (Sackur, Tetrode).

Termičku jednačinu stanja takođe nalazimo koristeći relacije (2.25) i (5.14):

$$p = \frac{NkT}{V} = nkT, \quad \left( n = \frac{N}{V} \right). \quad (5.16)$$

Kaloričku jednačinu stanja možemo da odredimo pomoću termodinamičke veze (2.26) i formule (5.14), što se svodi na jednostavno diferenciranje sa rezultatom:

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (5.17)$$

Čitaocu prepuštamo za samostalnu vežbu da proveri da iz formula (5.10) i (5.12) sledi ista kalorička jednačina stanja.

5.4. *Posmatrati sistem čestica koje se kreću tako da je veza između njihove energije  $\epsilon$  i intenziteta impulsa  $p$  data međusobno inverznim relacijama (tzv. disperzionim relacijama).*

$$\epsilon = f(p) \quad \text{i} \quad p = f^{-1}(\epsilon).$$

*Ako se ove čestice nalaze u termostatu temperature  $T$  i međusobno ne interaguju naći verovatnoću da energija jedne čestice bude između  $\epsilon$  i  $\epsilon + d\epsilon$ . Primeniti dobijeni rezultat u slučaju kada je a)  $\epsilon = p^2/2m$  (klasična nerelativistička čestica) i b)  $\epsilon = cp$  (ultra-relativistička čestica).*

## R e š e n j e

Jednu česticu možemo zbog slabe interakcije sa ostalim česticama da posmatramo kao element kanonskog ansambla i da iskoristimo formulu (5.1) u obliku:

$$w = \frac{1}{h^3} \frac{e^{-\beta H}}{Z}, \quad (5.18)$$

gde je  $H$  hamiltonijan jedne čestice. Prema uslovu zadatka sledi jednakost  $H = \epsilon$ . Ako fazni prostor jedne čestice podelimo površima konstantne energije tako da je:

$$d\tau = \frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} d\epsilon,$$



onda statističku sumu, tj. faktor normiranja u formuli (5.18), možemo pisati u obliku:

$$Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \epsilon} \frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (5.19)$$

Ovde smo sa  $\tau$  i  $\frac{\partial \tau}{\partial \epsilon}$  označili respektivno zapreminu i odgovarajuću površinu u faznom prostoru, ograničenu sa površi konstantne energije (vidi formulu (3.13)) U tom slučaju veličinu:

$$dW = \frac{1}{h^3} \frac{e^{-\beta \epsilon}}{Z} \frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (5.20)$$

možemo da interpretiramo kao verovatnoću da čestica ima energiju između  $\epsilon$  i  $\epsilon + d\epsilon$ .

Ako je energija funkcija samo intenziteta impulsa  $\epsilon = f(p)$ , onda je jasno da su površi konstantne energije sferno simetrične, pa na osnovu toga dobijamo:

$$\tau = V \frac{4\pi}{3} p^3 = \frac{4\pi V}{3} [f^{-1}(\epsilon)]^3, \quad \frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} = 4\pi V [f^{-1}(\epsilon)]^2 \frac{df^{-1}(\epsilon)}{d\epsilon},$$

gde smo sa  $V$  označili zapreminu u kojoj se nalazi sistem čestica.

Prema tome, nalazimo izraz za verovatnoću da čestica ima energiju između  $\epsilon$  i  $\epsilon + d\epsilon$ :

$$dW = \frac{e^{-\beta \epsilon} [f^{-1}(\epsilon)]^2 \frac{df^{-1}(\epsilon)}{d\epsilon}}{\int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon} [f^{-1}(\epsilon)]^2 \frac{df^{-1}(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon} d\epsilon, \quad (5.21)$$

gde se pojavljuje integral po svim mogućim energijama, što odgovara integraciji po čitavom faznom prostoru.

a) U slučaju klasične čestice veza između impulsa i energije je  $p = \sqrt{2m\epsilon}$ , pa na osnovu prethodne opšte formule nalazimo:

$$dW = \frac{e^{-\beta \epsilon} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}.$$

Integral u imenitelju može jednostavno da se svede na  $\Gamma$  funkciju (vidi formulu (1.26)):

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{1/2} dt = \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\beta^{3/2}},$$

tako da dobijamo:

$$dW = \frac{e^{-\beta \epsilon} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{(kT)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \quad (5.22)$$

b) Sličnim postupkom kao pod a) možemo naći da je verovatnoća da ultra-relativistička čestica, kao komponenta idealnog gasa, ima energiju između  $\epsilon$  i  $\epsilon + d\epsilon$  jednaka:

$$dW = \frac{e^{-\beta \epsilon} \epsilon^2 d\epsilon}{(kT)^3 \Gamma(3)} = \frac{e^{-\beta \epsilon} \epsilon^2 d\epsilon}{2 (kT)^3}, \quad (5.23)$$

gde smo iskoristili činjenicu da je  $\Gamma(n+1) = n!$  ako je  $n$  prirodan broj.

Srednje energije čestica nalazimo po formuli:

$$\bar{\epsilon} = \int \epsilon dW,$$

na osnovu čega dobijamo:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{(kT)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \int_0^{\infty} \epsilon e^{-\beta \epsilon} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{(kT)^{3/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{(kT)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = \frac{3}{2} kT \quad (5.24)$$

u slučaju klasične čestice, i:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2 (kT)^3} \int_0^{\infty} \epsilon e^{-\beta \epsilon} \epsilon^2 d\epsilon = \frac{(kT)^4 \Gamma(4)}{(kT)^3 2} = 3 kT \quad (5.25)$$

u slučaju ultrarelativističke čestice. Prilikom izračunavanja prethodnih integrala opet smo iskoristili definiciju  $\Gamma$  – funkcije (1.26) i njenu osobinu  $\Gamma(x+1) = x \Gamma(x)$ .

5.5. Pokazati da najverovatnija energija idelnog gasa od  $N$  nerelativističkih molekula nije jednaka zbiru najverovatnijih energija molekula. Da li je srednja vrednost energije gasa jednaka zbiru srednjih vrednosti energija molekula?

## Rešenje

Pretpostavljajući da se radi o idealnom gasu klasičnih nerelativističkih čestica najverovatniju energiju jedne čestice možemo naći koristeći rešenje prethodnog zadatka, sa zahtevom da verovatnoća (5.22) bude maksimalna. Prema tome, tražimo  $\epsilon$  za koje funkcija:

$$w(\epsilon) = \frac{e^{-\beta \epsilon} \sqrt{\epsilon}}{(kT)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}$$

ima maksimalnu vrednost. Lako je proveriti da je prvi izvod  $\frac{dw}{d\varepsilon}$  jednak nuli za  $\varepsilon = \frac{1}{2} kT$ , a kako je funkcija  $w(\varepsilon)$  jednaka nuli za  $\varepsilon = 0$  i  $\varepsilon \rightarrow \infty$  i negativna je i neprekidna, onda  $w\left(\frac{1}{2} kT\right)$  može biti samo njena maksimalna vrednost. Zaključujemo da je:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{1}{2} kT \quad (5.26)$$

najverovatnija energija jedne čestice.

Da bismo našli najverovatniju energiju sistema čestica postupamo kao u prethodnom zadatku — koristimo formulu (5.1) u obliku:

$$w = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z},$$

gde je  $E$  energija čitavog sistema čestica  $\left(E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i\right)$ . Odgovarajući fazni prostor takođe delimo površima konstantne energije, koje su u ovom slučaju sferne površi. Preciznije, to su sferne površi u impulsnom delu faznog prostora. U zadatku 3.7. [vidi formulu (3.22)] našli smo zapreminu dela faznog prostora ograničenog površi konstantne energije:

$$\tau = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}} V^N \equiv C_{3N} (2mE)^{\frac{3N}{2}} V^N.$$

Na osnovu ovog rezultata nalazimo:

$$d\tau = \frac{\partial \tau}{\partial E} dE = \frac{3N}{2} (2m)^{\frac{3N}{2}} C_{3N} V^N E^{\frac{3N}{2}-1} dE,$$

odakle sledi izraz za gustinu verovatnoće:

$$w = \frac{e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1}}{\int_0^{\infty} e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1} dE} = \frac{e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1}}{(kT)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \quad (5.27)$$

Ovo je gustina verovatnoće da sistem od  $N$  čestica idealnog gasa ima energiju između  $E$  i  $E + dE$ . Najverovatniju energiju  $E_{\max}$  nalazimo iz zahteva da  $w(E_{\max})$  bude maksimalna vrednost funkcije  $w(E)$ . Možemo se proveriti da je  $E = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT$  rešenje jednačine  $\frac{dw}{dE} = 0$ . Pošto funkcija  $w(E)$  ima slične osobine kao i funkcija  $w(\varepsilon)$ , zaključujemo da je:

$$E_{\max} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT. \quad (5.28)$$

Poređenjem rezultata (5.26) i (5.28) zapažamo da zbir najverovatnijih energija molekula:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} kT = \frac{N}{2} kT$$

nije jednak najverovatnijoj energiji sistema molekula.

Srednju vrednost energije jednog molekula našli smo u prethodnom zadatku,  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$ . Na sličan način mogli bismo da nađemo i srednju energiju sistema, korišćenjem rezultata (5.27):

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E w(E) dE = \frac{\int_0^{\infty} E e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1} dE}{(kT)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} = \frac{(kT)^{\frac{3N}{2}+1} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}{(kT)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} = \frac{3N}{2} kT, \quad (5.29)$$

Kao što je trebalo i očekivati ponovo smo dobili rezultat (5.17). Primećujemo takođe da je zbir srednjih energija:

$$\sum_{i=1}^N \bar{\epsilon}_i = \sum_{i=1}^N \frac{3}{2} kT = \frac{3N}{2} kT$$

jednak srednjoj energiji sistema. Interesantno je i primetiti da je u slučaju  $N \gg 1$  najverovatnija energija sistema (5.28)  $E_{\max} \approx \frac{3N}{2} kT$  jednaka srednjoj energiji sistema.

5.6. *Odrediti termičku jednačinu stanja za sistem čestica koje se kreću tako da je veza između energije i intenziteta impulsa data relacijom  $\epsilon = f(p)$ . Pretpostaviti da se sistem nalazi u kontaktu sa termostatom temperature  $T$  i da čestice međusobno zanemarljivo slabo interaguju*

## R e š e n j e

Pošto čestice zanemarljivo slabo interaguju hamiltonijan sistema je određen zbirom energija čestica:

$$H = \sum_{i=1}^N \epsilon_i.$$

U tom slučaju statističku sumu (5.2) možemo da pišemo u obliku:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} d\tau = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \int \dots \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon_i} dp_{1x} \dots dp_{Nz},$$

gde smo, kao i u zadatku 5.3, iskoristili činjenicu da  $e^{-\beta H}$  ne zavisi od prostornih koordinata čestica tako da odgovarajuća integracija daje jednostavno faktor  $V^N$ , gde je  $V$  zapremina u kojoj se nalazi sistem čestica. Očigledno je da je gornji višestruki integral jednak proizvodu od  $N$  identičnih trostrukih integrala:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} = \int_0^{\infty} e^{-\beta f(p)} 4\pi p^2 dp.$$

Prema tome, nalazimo:

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta f(p)} p^2 dp \right]^N, \quad (5.29)$$

a odavde dobijamo pritisak sistema po formulama (2.25) i (5.14):

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} [-kT \ln Z] = kT \frac{\partial Z}{\partial V} Z.$$

Pošto je:

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{N!} \frac{N}{V} \left[ \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta f(p)} p^2 dp \right]^N = \frac{N}{V} Z,$$

konačno dobijamo termičku jednačinu sistema:

$$p = \frac{N}{V} kT, \quad (5.30)$$

bez obzira na konkretan oblik funkcije  $f(p)$ . Veza između energije i impulsa često se, kao što je već spomenuto u zadatku 5.4, naziva *dispersiona relacija*. Rezultat (5.30) je veoma interesantan, jer pokazuje da termička jednačina stanja ima isti oblik i za klasične čestice ( $\epsilon = p^2/2m$ ), relativističke ( $\epsilon = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$ ), ultrarelativističke ( $\epsilon = cp$ ) i za čestice sa proizvoljnom disperzionom relacijom (na primer,  $\epsilon = \epsilon_0 + \alpha p^s$  gde su  $\epsilon_0$ ,  $\alpha$  i  $s$  konstante). Naravno, ne treba da zaboravimo da je ova univerzalnost jednačine stanja dobijena pod pretpostavkama da je interakcija među česticama zanemarljiva i da je primenljiva formula za klasičnu statističku sumu (5.2)

5.7. *Dat je gas koji se sastoji od međusobno neinteragujućih čestica kod kojih je veza između energije čestice  $\epsilon$  i intenziteta njenog impulsa  $p$  oblika  $\epsilon = \epsilon_0 + \alpha p^3$ , gde su  $\epsilon_0$  i  $\alpha$  konstante. Naći statističku sumu ovog gasa i na osnovu toga izračunati koliki rad vrši jedan mol ovakvog gasa pri adijabatskoj ekspanziji iz stanja u kome je zapremina sistema  $V_1$  i temperatura  $T_1$  u stanje u kome je zapremina  $V_2$ . Kolika je temperatura gasa nakon ekspanzije?*

## R e š e n j e

Pretpostavljajući da je gas u toplotnom kontaktu sa termostatom temperature  $T$  možemo neposredno da upotrebimo formulu (5.29) dobijenu u prethodnom zadatku:

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_0 + \alpha p^3)} p^2 dp \right]^N.$$

Pošto je u ovom slučaju  $p^2 dp = \frac{d\varepsilon}{3\alpha}$  zgodno je preći na integraciju po energijama:

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \frac{4\pi V}{3\alpha h^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \right]^N = \frac{1}{N!} \left[ \frac{4\pi V}{3\alpha h^3} kT e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right]^N,$$

a odavde nalazimo, prema obrascu (5.2), slobodnu energiju:

$$F = -kTN \ln \left[ \frac{4\pi V}{3\alpha h^3} kT \right] + N\varepsilon_0 + kT \ln N!.$$

Jednostavnim diferenciranjem  $\left[ p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \right]$  lako je proveriti da i u ovom slučaju dobijamo istu termičku jednačinu stanja (5.30). Ako je u pitanju jedan mol gasa onda je  $N$  Avogadrov broj, pa je  $Nk=R$  odnosno:

$$pV = RT,$$

gde je  $R$  univerzalna gasna konstanta.

Pošto nas interesuje adijabatski proces, tj. proces pri kome entropija sistema ostaje konstantna, nađimo prvo izraz za entropiju:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -Nk \ln \left[ \frac{4\pi V}{3\alpha h^3} kT \right] - Nk + k \ln N!.$$

Primećujemo da su poslednja dva člana u ovom izrazu konstantna, tako da se uslov  $S=\text{const.}$  svodi na:

$$VT = \text{const.}$$

Dakle, kod ovog gasa proizvod zapremine i temperature pri adijabatskom (i kvazi-statičkom) procesu ostaje konstantan. Odatle lako nalazimo temperaturu nakon ekspanzije:

$$T_2 = T_1 \frac{V_1}{V_2}.$$

Rad koji je sistem izvršio nalazimo po opštoj formuli (2.2):

$$dA = p dV$$

odakle sledi:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RTV}{V^2} dV = RT_1 V_1 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

gde smo podintegralnu funkciju pomnožili sa jedinicom u obliku  $V/V$  da bismo konstantu  $TV = T_1 V_1$  izvukli ispred integrala.

5.8. *Relativistički idealan gas nalazi se van polja spoljnih sila. Posmatrajući jedan molekul takvog gasa kao sistem u slaboj interakciji sa termostatom koji čini ostali molekuli, naći broj sudara u jedinici vremena o jedinici površine suda u kome se gas nalazi. Rezultat izraziti pomoću funkcije:*

$$J(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha\sqrt{1+x^2}} x^2 dx.$$

### R e š e n j e

Verovatnoću, koja sledi iz formule (5.1):

$$\frac{e^{-\beta\epsilon} d\tau}{\int e^{-\beta\epsilon} d\tau}, \quad (5.31)$$

gde je  $\epsilon$  energija jednog molekula, možemo interpretirati kao odnos  $dn/n$  broja molekula u jedinici zapremine čije su generalisane koordinate i generalisani impulsi sadržani u elementu faznog prostora  $d\tau = dV dp_x dp_y dp_z$ , prema ukupnom broju molekula u jedinici zapremine. Pošto  $\epsilon$  ne zavisi, po pretpostavci, od prostornih koordinata, zgodno je »prosumirati« verovatnoću (5.31) po svim mogućim koordinatama, što se svodi na integraciju po  $dV$  sa rezultatom:

$$\frac{e^{-\beta\epsilon} dp_x dp_y dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\epsilon} dp_x dp_y dp_z} = \frac{e^{-\beta\epsilon} p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\beta\epsilon} p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi} \equiv \frac{d\tilde{n}}{n}.$$

Dobijeni rezultat treba tumačiti kao odnos broja molekula jedinične zapremine, koji imaju intenzitet impulsa između  $p$  i  $p+dp$  i koji se kreću u pravcu koji leži u prostornom uglu  $\sin \theta d\theta d\varphi$ , prema ukupnom broju molekula u jedinici zapremine.

Ako se ugao  $\theta$  meri u odnosu na normalu na posmatrani element površine zida suda, onda pri računanju broja sudara molekula o taj element možemo da izvršimo integraciju poslednjeg izraza po azimutalnim pravcima, tj. po uglu  $\varphi$ . Na taj način nalazimo izraz:

$$\frac{e^{-\beta\epsilon} p^2 \sin \theta dp d\theta}{2 \int_0^{\infty} e^{-\beta\epsilon} p^2 dp} \equiv \frac{dn'}{n}, \quad (5.32)$$

koji predstavlja odnos broja molekula jedinične zapremine, koji imaju intenzitete impulsa između  $p$  i  $p+dp$  i pravac kretanja između konusa sa uglom  $2\theta$  i konusa sa uglom  $2(\theta+d\theta)$ , prema ukupnom broju čestica u jedinici zapremine. Broj sudara takvih molekula o jedinicu površine u jedinici vremena jednak je njihovom ukupnom broju u zapremini  $v \cos \theta$ , odnosno:

$$dv = dn' v \cos \theta, \quad (5.33)$$

gde je  $v$  brzina molekula. Oдавde dobijamo ukupan broj udara:

$$v = \int_0^{\frac{\pi}{2}} dv,$$

gde se integracija vrši samo do  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , pošto očigledno pretpostavljamo da se molekuli nalaze samo sa jedne strane zida suda.

Gornje formule [(5.31), (5.32) i (5.33)] važe za molekule sa proizvoljnim zakonom disperzije  $\epsilon = f(p)$ . U slučaju relativističkih molekula mase mirovanja  $m_0$  postoje sledeće veze:

$$\epsilon = c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}, \quad v = \frac{cp}{\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}},$$

tako da prema pomenutim formulama nalazimo:

$$v = \frac{nc \int_0^{\infty} \{e^{-\beta c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}}\} \frac{p^3 dp}{\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}}}{4 \int_0^{\infty} e^{-\beta c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}} p^2 dp}.$$

Smenom  $p = m_0 c \xi$  imenitelj gornjeg razlomka možemo odmah da predstavimo u obliku:

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}} p^2 dp = J(\beta m_0 c^2).$$

Integral u brojitelju, koji ćemo privremeno da označimo sa  $B$ , možemo da rešimo smenom  $z = \sqrt{\xi^2 - 1}$ , stavljajući najpre  $p = m_0 c \xi$ :

$$B = \int_1^{\infty} \{e^{-\beta m_0 c^2 z}\} \frac{(z^2 - 1) z dz}{z} = \int_1^{\infty} e^{-\beta m_0 c^2 z} (z^2 - 1) dz = \frac{2(1 + \beta m_0 c^2)}{(\beta m_0 c^2)^3} e^{-\beta m_0 c^2},$$

gde smo poslednji integral rešili metodom parcijalne integracije. Prema tome, nalazimo traženi broj udara o jedinicu površine u jedinici vremena:

$$v = \frac{nc}{2} (\beta m_0 c^2)^{-3} (1 + \beta m_0 c^2) \frac{e^{-\beta m_0 c^2}}{J(\beta m_0 c^2)}.$$



5.9. Posmatrati sistem opisan pomoću klasične statističke mehanike, tj. takav sistem čija termodinamička svojstva slede iz statističke sume (5.2). Pokazati da je:

a) srednja kinetička energija po stepenu slobode jednaka  $\frac{1}{2} kT$  ukoliko je kinetička energija homogena kvadratna funkcija generalisanih impulsa i b) ako su  $q_i$  i  $q_j$  dve proizvoljne generalisane koordinate sistema onda je

$$\overline{q_i \frac{\partial U_p}{\partial q_j}} = kT \delta_{ij}, \quad (5.34)$$

gde je  $\delta_{ij}$  Kronekerov simbol ( $\delta_{ij}=0, i \neq j; \delta_{ij}=1, i=j$ ). Ovde je  $U_p$  potencijalna energija sistema za koju ćemo pretpostaviti da postaje beskonačno velika na granicama mogućih vrednosti  $q_j$ . Relacija (5.34) često se naziva teorema o ravnomernoj raspodeli (ekviparticipiji) energije po stepenima slobode.

### R e š e n j e

Pretpostavimo da se hamiltonijan sistema može pisati u obliku zbira potencijalne energije  $U_p$ , koja zavisi samo od generalisanih koordinata, i kinetičke energije  $K$ , koja zavisi samo od generalisanih impulsa:

$$H = U_p + K.$$

Primitimo da je u tom slučaju tačna sledeća relacija:

$$\frac{\partial U_p}{\partial q_j} e^{-\beta H} = -kT \frac{\partial}{\partial q_j} (e^{-\beta H}),$$

tako da možemo pisati:

$$\overline{q_i \frac{\partial U_p}{\partial q_j}} = C \int q_i \frac{\partial U_p}{\partial q_j} e^{-\beta H} d\tau = C \int q_i \left[ -kT \frac{\partial}{\partial q_j} (e^{-\beta H}) \right] d\tau,$$

gde smo sa  $C$  skraćeno označili faktor  $1/N! h^f Z$  (pretpostavljajući da sistem sadrži  $N$  identičnih čestica). Ako sa  $d\tau_{(j)}$  označimo element zapremine potprostora, faznog prostora takav da je:

$$d\tau = dq_j d\tau_{(j)},$$

onda poslednji integral možemo uprostiti metodom parcijalne integracije:

$$\overline{q_i \frac{\partial U_p}{\partial q_j}} = C kT \int \left\{ \left[ -q_i e^{-\beta H} \right] \Big|_{q_m}^{q_M} + \int_{q_m}^{q_M} dq_j \frac{\partial q_i}{\partial q_j} e^{-\beta H} \right\} d\tau_{(j)}.$$

Minimalnu i maksimalnu moguću vrednost  $q_j$  označili smo sa  $q_m$  i  $q_M$  respektivno. Pošto smo pretpostavili da je  $U_p(q_m) = U_p(q_M) = +\infty$  onda je  $e^{-\beta H} = 0$  za odgovarajuće vrednosti  $q_i$ , tako da je prvi sabirak u gornjem izrazu jednak nuli. S druge strane, očigledno je  $\frac{\partial q_i}{\partial q_j} = \delta_{ij}$ , odakle sledi:

$$\overline{q_i \frac{\partial U_p}{\partial q_j}} = C kT \delta_{ij} \int e^{-\beta H} d\tau = kT \delta_{ij},$$

pošto je:

$$C \int e^{-\beta H} d\tau = 1,$$

čime je tvrđenje b) dokazano.

Na potpuno analogan način mogli bismo da dokažemo sledeću relaciju:

$$\overline{p_i \frac{\partial K}{\partial p_j}} = kT \delta_{ij}, \quad (5.35)$$

gde su  $p_i$  i  $p_j$  generalisani impulsi. Naravno, u tom slučaju je  $p_m = -\infty$  i  $p_M = +\infty$ .

Ako se pretpostavi da je  $K$  homogena funkcija drugog reda po generalisanim impulsima:

$$K(\lambda p_1, \dots, \lambda p_i, \dots) = \lambda^2 K(p_1, \dots, p_i, \dots),$$

što je u specijalnom slučaju:

$$K = \sum_{i=1}^f a_i p_i^2, \quad (a_i = \text{const.}),$$

svakako tačno [ $f$  je broj stepeni slobode sistema; vidi formulu (5.1)] onda je prema Ojlerovoj teoremi o homogenim funkcijama tačna sledeća relacija:

$$\sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} = 2K.$$

Prema dobijenim rezultatima nalazimo:

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

čime je tvrđenje navedeno u zadatku pod a) dokazano.

Primetimo da ako hamiltonijan sistema sa  $f$  stepeni slobode ima oblik:

$$H = \sum_{i=1}^f (a_i p_i^2 + b_i q_i^2), \quad (a_i = \text{const}, \quad b_i = \text{const}), \quad (5.36)$$

da tada prema dokaznim tvrđenjima sledi izraz za srednju energiju sistema:

$$\overline{H} = f kT. \quad (5.37)$$

Ova relacija predstavlja u eksplicitnom obliku tzv. zakon o ravnomernoj raspodeli energije po stepenima slobode, prema kome svakom stepenu slobode odgovara srednja energija od  $\frac{1}{2} kT$ . Prema relaciji (5.36) zapažamo da se pri tome pod brojem stepeni slobode mora podrazumevati broj kvadratnih članova po generalisanim koordinatama i impulsima koji se pojavljuju u hamiltonijanu sistema [u slučaju primera (5.36) taj broj je jednak  $2f$ ].

5.10. Sistem se nalazi u stanju toplotne ravnoteže sa okolinom. Dokazati da je srednje kvadratno odstupanje (disperzija) energije određeno relacijom:

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = kT^2 C_V, \quad (5.38)$$

gde je  $C_V$  toplotni kapacitet pri stalnoj zapremini. Na osnovu ovog rezultata pokazati da se energija makroskopskog sistema u stanju toplotne ravnoteže može smatrati konstantnom.

### R e š e n j e

Primitimo pre svega da je tačna sledeća relacija:

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

kao i da smo u zadatku 5.1. odredili jedan opšti izraz za srednju energiju:

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

Srednju vrednost kvadrata energije  $\bar{E}^2$  nalazimo po definiciji (5.7):

$$\bar{E}^2 = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 I_n e^{-\beta E_n}.$$

Zapažamo da se poslednja suma može zapisati kao drugi izvod statističke sume (5.4) po promenljivoj  $\beta \equiv \frac{1}{kT}$ :

$$\bar{E}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}.$$

Prema tome, nalazimo:

$$\begin{aligned} \bar{E}^2 - \bar{E}^2 &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) \right)^2 \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}, \end{aligned}$$

a ako iskoristimo operatorsku jednakost:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

konačno dobijamo:

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

Ovde smo, radi jednostavnosti, pretpostavili da je u pitanju termomehanički sistem, pa smo prema formuli (2.18) parcijalni izvod srednje energije  $\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$  izjednačili sa toplotnim kapacitetom pri stalnoj zapremini. Naravno, dokazana formula (5.38) je tačna u opštem slučaju. Na primer, u slučaju magnetnih sistema parcijalni izvod  $\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$  mogli bismo da tumačimo kao toplotni kapacitet pri stalnoj magnetizaciji sistema  $M$  (i pri stalnoj zapremini):

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

U slučaju sistema koji se mogu opisati pomoću klasične statističke mehanike važi zakon o ravnomernoj raspodeli energije po stepenima slobode (vidi zadatak 5.9), tako da je srednja vrednost energije proporcionalna broju stepeni slobode:

$$\bar{E} \sim fT$$

Prema tome, zaključujemo da je:

$$C_V \sim f,$$

pa prema dokazanoj relaciji (5.38) dobijamo:

$$\overline{(E - \bar{E})^2} \sim kT^2 f.$$

Dakle, mogli bismo da zaključimo da ukoliko sistem ima više stepeni slobode utoliko su veća odstupanja od srednje vrednosti energije. Međutim, očigledno je da realni značaj imaju relativna odstupanja, pa zato treba posmatrati veličinu:

$$\sqrt{\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{E^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{f}},$$

koja je prema prethodnim rezultatim *obratno* proporcionalna korenu iz broja stepeni slobode.

Ako se pretpostavi da su srednja energija sistema i toplotni kapacitet proporcionalni broju čestica  $N$  koje čine sistem, tj. ako se prihvati da je  $f \sim N$ , onda prema formuli (5.38) nalazimo:

$$\sqrt{\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{E^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Pošto je za makroskopske sistem  $N$  reda veličine  $10^{23}$  zaključujemo da se fluktuacije energije — odstupanja energije sistema od njene srednje vrednosti — za takve sisteme mogu zanemariti, te se energija može smatrati konstantnom.

Čitaocu se prepušta za samostalnu vežbu da na sličan način dokaže formulu:

$$\overline{(E - \bar{E})^3} = k^2 \left\{ T^4 \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right\},$$

gde se opet radi jednostavnosti pretpostavlja da je sistem termomehanički.

5.11. Sistem od  $N$  čestica nalazi se u magnetnom polju  $\vec{\mathcal{H}}$ . Ako je magnetni moment svake čestice  $\vec{\mu}$  takav da se može orijentisati samo u dva pravca — paralelno i antiparalelno polju  $\vec{\mathcal{H}}$ , onda su odgovarajući energetske nivoi svake čestice  $-\mu \mathcal{H}$  i  $+\mu \mathcal{H}$ . Pretpostavljajući da se sistem magnetnih momenata nalazi u toplotnoj ravnoteži sa okolinom, kao i da magnetni momenti međusobno ne interaguju, naći odgovarajuću statističku sumu, slobodnu energiju, entropiju i srednju vrednost ukupnog magnetnog momenta i njegovu disperziju.

### Rešenje

Pošto se zanemaruje interakcija među magnetnim momentima onda se svaki magnetni moment može smatrati kao podsistem u kontaktu sa termostatom temperature  $T$  i može se primeniti rezultat zadatka 5.2, koji za ovaj slučaj dobija oblik:

$$Z_N = Z_1^N,$$

gde je  $Z_1$  statistička suma jednog magnetnog momenta, koja je prema formuli (5.5) jednaka:

$$Z_1 = e^{-\beta(-\mu \mathcal{H})} + e^{-\beta\mu \mathcal{H}} = 2 \operatorname{ch}(\beta\mu \mathcal{H}).$$

Prema tome, nalazimo statističku sumu sistema magnetnih momenata:

$$Z_N = [2 \operatorname{ch}(\beta\mu \mathcal{H})]^N.$$

Odgovarajuća slobodna energija sledi prema formuli (5.3):

$$F = -NkT \ln [2 \operatorname{ch}(\beta\mu \mathcal{H})],$$

a odavde dobijamo entropiju sistema:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \{ \ln [2 \operatorname{ch}(\beta\mu \mathcal{H})] - \beta\mu \mathcal{H} \operatorname{th}(\beta\mu \mathcal{H}) \}.$$

Srednja vrednost projekcije  $\overline{M}_{\mathcal{H}}$  ukupnog magnetnog momenta;

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$$

na osu paralelnu polju  $\vec{\mathcal{H}}$  jednaka je:

$$\overline{M}_{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \overline{\mu}_i \mathcal{H},$$

a pošto magnetni momenti međusobno ne interaguju i nalaze se pod istim uslovima onda je:

$$\overline{M}_{\mathcal{H}} = N \overline{\mu}_1 \mathcal{H}.$$

Srednju vrednost  $\bar{\mu}_1 \mathcal{H}$  nalazimo po definiciji (5.7):

$$\bar{\mu}_1 \mathcal{H} = \frac{\mu e^{\beta \mu \mathcal{H}} - \mu e^{-\beta \mu \mathcal{H}}}{2 \operatorname{ch}(\beta \mu \mathcal{H})} = \mu \operatorname{th}(\beta \mu \mathcal{H}),$$

tako da dobijamo:

$$\bar{M}_{\mathcal{H}} = N \mu \operatorname{th}(\beta \mu \mathcal{H}).$$

Na osnovu dobijenog rezultata možemo primetiti da je tačna sledeća relacija, koja ima i opštiji karakter:

$$\bar{M}_{\mathcal{H}} = -\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}}.$$

Disperziju veličine  $M_{\mathcal{H}}$  nalazimo na sličan način:

$$\overline{(M_{\mathcal{H}} - \bar{M}_{\mathcal{H}})^2} = \overline{\left[ \sum_{i=1}^N (\mu_i \mathcal{H} - \bar{\mu}_i \mathcal{H}) \right]^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\mu_i \mathcal{H} - \bar{\mu}_i \mathcal{H})} \sum_{j=1}^N \overline{(\mu_j \mathcal{H} - \bar{\mu}_j \mathcal{H})}.$$

Pošto magnetni momenti međusobno ne interaguju onda je tačna i sledeća relacija, kada je  $i \neq j$ ;

$$\begin{aligned} \overline{(\mu_i \mathcal{H} - \bar{\mu}_i \mathcal{H}) (\mu_j \mathcal{H} - \bar{\mu}_j \mathcal{H})} &= \overline{(\mu_i \mathcal{H} - \bar{\mu}_i \mathcal{H})} \overline{(\mu_j \mathcal{H} - \bar{\mu}_j \mathcal{H})} = \\ &= \overline{(\mu_i \mathcal{H} - \bar{\mu}_i \mathcal{H})} (\mu_j \mathcal{H} - \bar{\mu}_j \mathcal{H}) = 0, \end{aligned}$$

tako da nalazimo:

$$\overline{(M_{\mathcal{H}} - \bar{M}_{\mathcal{H}})^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\mu_i^2 \mathcal{H}^2 - \bar{\mu}_i^2 \mathcal{H}^2)}.$$

Srednja vrednost kvadrata  $\bar{\mu}_i^2 \mathcal{H}^2$  je očigledno jednaka  $\mu^2$  pošto je to jedina moguća vrednost veličine  $\mu_i^2 \mathcal{H}^2$ . Prema tome, konačno dobijamo:

$$\overline{(M_{\mathcal{H}} - \bar{M}_{\mathcal{H}})^2} = N \mu^2 [1 - \operatorname{th}^2(\beta \mu \mathcal{H})] = \frac{N \mu^2}{\operatorname{ch}^2(\beta \mu \mathcal{H})}.$$

Može se zapaziti da odstupanja od srednje vrednosti rastu sa porastom temperature okoline i to tako da je maksimalno odstupanje jednako  $N \mu^2$ .

5.12. Pokazati da je srednja vrednost projekcije vektora polarizacije  $\vec{P}$  idealnog gasa od  $N$  molekula, na pravac spoljnog električnog polja  $\vec{E}$  određena izrazom:

$$\vec{P} = \frac{N}{V} b \left\{ \operatorname{cth} \left( \frac{bE}{kT} \right) - \frac{kT}{bE} \right\}, \quad (b = |\vec{b}|),$$

gde je  $\vec{b}$  dipolni moment molekula,  $V$  je zapremina gasa.

## R e š e n j e

Potencijalna energija dipolnog momenta  $\vec{b}$  u električnom polju  $\vec{E}$  jednaka je:

$$\epsilon = -\vec{b} \cdot \vec{E} = -bE \cos \theta,$$

gde smo sa  $\theta$  označili ugao između vektora  $\vec{b}$  i  $\vec{E}$ . Pošto molekuli međusobno ne interaguju onda veličinu:

$$dW = \frac{e^{-\beta\epsilon} d\Omega}{\int e^{-\beta\epsilon} d\Omega} = \frac{e^{-\beta\epsilon} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{-\beta\epsilon} \sin \theta d\theta} \quad (5.39)$$

možemo da interpretiramo kao verovatnoću da jedan dipolni moment bude orijentisan u prostornom uglu  $d\Omega$ , nezavisno od orijentacije ostalih dipolnih momenata.

Neka se pravac vektora  $\vec{E}$  poklapa sa pravcem z-ose i neka su  $b_x$ ,  $b_y$  i  $b_z$  projekcije vektora  $\vec{b}$  na koordinatne ose  $x$ ,  $y$  i  $z$  respektivno. Tada su očigledno srednje vrednosti  $\bar{b}_x$  i  $\bar{b}_y$  jednake nuli:

$$\bar{b}_x = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi b \sin \theta \cos \varphi dW = 0 \quad \text{i} \quad \bar{b}_y = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi b \sin \theta \sin \varphi dW,$$

što se može lako proveriti koristeći eksplicitan izraz za  $dW$  i činjenicu da su integrali od sinusne i kosinusne funkcije u intervalu  $[0, 2\pi]$  jednaki nuli.

Srednja vrednost z-projekcije dipolnog momenta jednaka je:

$$\bar{b}_z = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi b \cos \theta dW = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi b \cos \theta e^{\beta b E \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\beta b E \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}.$$

Ovaj izraz se može pojednostaviti integracijom po uglu  $\varphi$  i smenom  $\cos \theta = x$ :

$$\bar{b}_z = \frac{b \int_{-1}^1 x e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx}, \quad (a \equiv \beta b E).$$

Zapažamo da se integral u brojitelju može predstaviti kao izvod integrala u imenitelju po  $a$ , koji je jednak:

$$\int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{2}{a} \operatorname{ch} a.$$

Na osnovu toga nalazimo:

$$\bar{b}_z = \frac{d}{da} \left\{ \ln \left( \frac{1}{a} \operatorname{sha} \right) \right\} = \operatorname{ctha} - \frac{1}{a}. \quad (5.40)$$

Izraz  $\operatorname{cthx} - \frac{1}{x}$  često se naziva *Lanžvenova funkcija* (Langevin). Pošto molekuli ne interaguju onda je srednja vrednost ukupnog dipolnog momenta jednaka:

$$N \bar{b}_z.$$

Polarizacija  $\vec{P}$  je definisana kao dipolni moment po jedinici zapremine. Prema tome, konačno dobijamo izraz za srednju vrednost projekcije polarizacije u pravcu električnog polja:

$$\bar{P} = \frac{N}{V} \bar{b}_z = \frac{N}{V} b \left\{ \operatorname{cth} \left( \frac{bE}{kT} \right) - \frac{kT}{bE} \right\}.$$

Navedimo, na kraju, formalan način po kome iz formule (5.1) sledi formula (5.39). Pre svega, pošto su molekuli nezavisni ima smisla primeniti formulu (5.1) za svaki molekul posebno. Hamiltonijan jednog molekula jednak je:

$$H = K_{tr} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta} - Eb \cos \theta, \quad (5.41)$$

gde je  $K_{tr}$  kinetička energija translatornog kretanja molekula,  $p_\theta^2$  i  $p_\varphi^2$  su generalisani impulsi koji odgovaraju prostornim uglovima  $\theta$  i  $\varphi$  kao generalisanim koordinatama, a  $I$  je glavni moment inercije molekula. U tom slučaju element faznog prostora bio bi:

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi,$$

a veličinu, koja sledi iz formule (5.1):

$$d\tilde{W} = \frac{e^{-\beta H} d\tau}{\int e^{-\beta H} d\tau} \quad (5.42)$$

možemo da tumačimo kao verovatnoću da reprezentativna tačka u faznom prostoru leži u elementu zapremine  $d\tau$ . Međutim, pošto nas u ovom zadatku interesuje samo orijentacija molekula u prostoru, tj. orijentacija njegovog dipolnog momenta, onda možemo da »prosumiramo« verovatnoće (5.42) po svim irelevantnim veličinama, što se svodi na integraciju:

$$\iiint_V dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{e^{-\beta H}}{\int e^{-\beta H} d\tau} \right\} dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi, \quad (5.43)$$

da bi se dobio izraz koji određuje verovatnoću da molekul bude orijentisan u prostornom uglu  $\sin \theta d\theta d\varphi$ . Čitaocu se ostavlja za samostalnu vežbu da proveri da integracija (5.43), pretpostavljajući hamiltonijan oblika (5.41), gde je:

$$K_{tr} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m},$$

daje u rezultatu formulu (5.39).



5.13. Gas se sastoji od  $N$  molekula čije su sile međusobnog delovanja centralne, tako da je odgovarajuća potencijalna energija čitavog sistema predstavljena izrazom:

$$U_p = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N u(r_{ij}),$$

gde je  $r_{ij}$  intenzitet radijus vektora između  $i$ -tog i  $j$ -tog molekula. Pokazati da je pritisak gasa određen izrazom:

$$p = \frac{N}{V} kT - \frac{1}{6} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \int_V \frac{\partial u}{\partial r} r g(\vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (5.44)$$

gde je  $g(\vec{r})$  tzv. dvočestična korelaciona funkcija definisana relacijom:

$$g(\vec{r}_{12}) = V^2 \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_3 d^3 \vec{r}_4 \dots d^3 \vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 d^3 \vec{r}_3 \dots d^3 \vec{r}_N}.$$

Vektori  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  određuju položaje molekula gasa, a  $V$  je zapremina gasa.

### Rešenje

Pritisak gasa u opštem slučaju određujemo prema formulama (2.25) i (5.3):

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{kT}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T, \quad (5.45)$$

gde je  $Z$  statistička suma gasa:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta(K+U_p)} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N = \\ &= \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int \dots \int_V e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N. \end{aligned} \quad (5.46)$$

Ovde smo pretpostavili da je kinetička energija sistema  $K$  jednaka zbiru kinetičkih energija molekula:

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

i u integralu statističke sume odmah smo izvršili odgovarajuću integraciju (vidi zadatak 5.3).

Da bismo odredili izvod  $\frac{\partial Z}{\partial V}$  uvedimo sledeću transformaciju promenljivih veličina:

$$\vec{r}_i = a \vec{r}'_i, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

gde je  $a$  parametar za koji ćemo na kraju računskih operacija uzeti  $a=1$ . Jakobijan transformacije je  $a^{3N}$ , a promena zapremine izražena je relacijom  $V' = a^{-3}V$ . U tom slučaju možemo pisati:

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \left[ \frac{\partial Z}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial V} \right]_{a=1} = \frac{1}{3V} \left[ \frac{\partial Z}{\partial a} \right]_{a=1}, \quad (5.47)$$

kao i:

$$Z = a^{3N} \int_{V'} \dots \int_{V'} e^{-\beta U_p(a\vec{r}'_1, \dots, a\vec{r}'_N)} d^3 \vec{r}'_1 \dots d^3 \vec{r}'_N.$$

Iz ovih dveju formula sledi:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial V} &= \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \frac{1}{3V} \left\{ 3N a^{3N-1} \int_{V'} \dots \int_{V'} e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}'_1 \dots d^3 \vec{r}'_N - \right. \\ &\quad \left. - a^{3N} \beta \int_{V'} \dots \int_{V'} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\partial U_p}{\partial \vec{r}_i} \cdot \vec{r}_i \right] e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}'_1 \dots d^3 \vec{r}'_N \right\}_{a=1} \quad (5.48) \\ &= \frac{N}{V} Z - \frac{\beta}{N! \lambda_T^{3N} 3V} \int_{V'} \dots \int_{V'} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\partial U_p}{\partial \vec{r}_i} \cdot \vec{r}_i \right] e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N \end{aligned}$$

gde je:

$$\frac{\partial U_p}{\partial \vec{r}_i} = \text{grad}_{\vec{r}_i} U_p.$$

U slučaju kada potencijalna energija sistema  $U_p$  ima formu navedenu u zadatku, tačna je sledeća relacija:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial U_p}{\partial \vec{r}_i} \cdot \vec{r}_i = \sum_{k < j} \frac{\partial U}{\partial r_{kj}} r_{kj}, \quad (5.49)$$

što možemo proveriti na jednostavnom slučaju  $N=2$ , kada je  $U_p = u(r_{12})$ , gde je:

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}.$$

Tada je:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \vec{r}_i} \cdot \vec{r}_1 + \frac{\partial u}{\partial \vec{r}_2} \cdot \vec{r}_2 &= \frac{\partial u}{\partial r_{12}} \left( \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial r_{12}}{\partial y_1} y_1 + \frac{\partial r_{12}}{\partial z_1} z_1 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial r_{12}}{\partial x_2} x_2 + \frac{\partial r_{12}}{\partial y_2} y_2 + \frac{\partial r_{12}}{\partial z_2} z_2 \right) = \frac{\partial u}{\partial r_{12}} r_{12}. \end{aligned}$$

Za proizvoljno  $N$  možemo metodom matematičke indukcije da dobijemo isti rezultat.

Na osnovu formula (5.45), (5.48) i (5.49) nalazimo da je:

$$\frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{N}{V} Z - \frac{\beta}{N! \lambda_T^{3N} 3V} \int \dots \int \sum_{i < j} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} r_{ij} e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N,$$

odnosno:

$$p = \frac{N}{V} kT - \frac{1}{3V} \frac{1}{N! \lambda_T^{3N} Z} \int \dots \int \sum_{i < j} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} r_{ij} e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N.$$

Višestruki integral u poslednjoj formuli možemo da transformišemo na sledeći način:

$$\begin{aligned} I &\equiv \int \dots \int \sum_{i < j} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} r_{ij} e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N = \\ &= \sum_{i < j} \int \int \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} r_{ij} \left\{ \int \dots \int e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_{i-1} d^3 \vec{r}_{i+1} \dots \right. \\ &\quad \left. \dots d^3 \vec{r}_{j-1} d^3 \vec{r}_{j+1} \dots d^3 \vec{r}_N \right\} d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{r}_j = \sum_{i < j} \int \int \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} r_{ij} \left\{ \frac{N! \lambda_T^{3N} Z}{V^2} g(\vec{r}_{ij}) \right\} d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{r}_j \end{aligned}$$

gde smo iskoristili definiciju za korelacionu funkciju  $g$  navedenu u tekstu zadatka. Očigledno je da u gornjoj sumi indeksi  $i$  i  $j$  nemaju posebne karakteristike, odnosno može se tvrditi da ista suma sadrži  $N(N-1)/2$  identičnih sabiraka, tj. toliko sabiraka koliko ima parova molekula u gasu:

$$I = \frac{N(N-1)}{2} \frac{N! \lambda_T^{3N} Z}{V^2} \int \int \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_{12}} r_{12} g(\vec{r}_{12}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2.$$

Na osnovu prethodnog nalazimo sledeći izraz za pritisak gasa:

$$p = \frac{N}{V} kT - \frac{1}{6V} \frac{N(N-1)}{V^2} \int \int \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_{12}} r_{12} g(\vec{r}_{12}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2. \quad (5.50)$$

Ako je  $N \gg 1$  onda možemo pisati da je  $N(N-1) \approx N^2$ . Pored toga, pošto podintegralna funkcija u posljednjem izrazu zavisi samo od  $r_{12}$  onda je tačna i sledeća relacija:

$$\int_V \int_V \frac{\partial u(r_{12})}{\partial r_{12}} r_{12} g(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = V \int_V \frac{\partial u(r)}{\partial r} r g(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Korišćenjem ove veze u izrazu (5.50) dobijamo:

$$p = \frac{N}{V} kT - \frac{1}{6} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \int_V \int_V \frac{\partial u(r)}{\partial r} r g(\vec{r}) d^3\vec{r},$$

što je trebalo i pokazati. Zapažamo da kada molekuli ne interaguju, tj. kada je  $u=0$ , da onda gornja jednačina predstavlja termičku jednačinu stanja idealnog gasa [vidi formulu (5.16)].

5.14. *Pretpostavljajući da je minimum potencijalne energije  $u(r)$  uzajamnog, dejstva para molekula, u gasu zapremine  $V$ , daleko manji od proizvoda  $kT$ ,  $u_0 \ll kT$ , izračunati približno termičku jednačinu stanja gasa. Uporediti dobijeni rezultat sa Van der Valsovom jednačinom.*

### Rešenje

Kao i u prethodnom zadatku pretpostavljamo da ukupna potencijalna energija gasa ima oblik:

$$U_p = \sum_{i < j} u(r_{ij}),$$

tako da za statističku sumu možemo da koristimo izraz (5.46):

$$Z = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int_V \dots \int_V e^{-\beta U_p} d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N.$$

Integral u ovom izrazu često se naziva *konfiguracioni integral* i označava se sa  $Q_N$ . U tom slučaju slobodnu energiju gasa možemo da pišemo u obliku dva sabirka:

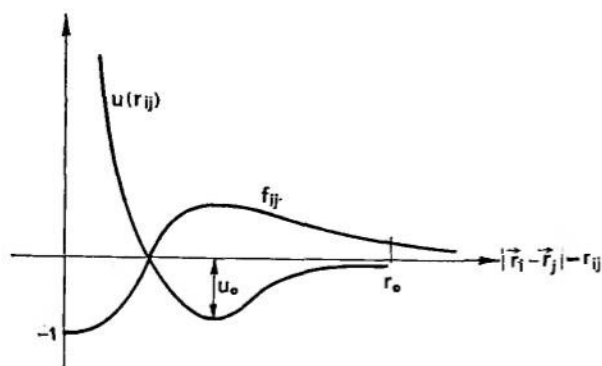
$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = kT \ln \{N! \lambda_T^{3N}\} - kT \ln Q_N = \\ &= kT \ln \left\{ \frac{N! \lambda_T^{3N}}{V^N} \right\} - kT \ln \left\{ \frac{Q_N}{V^N} \right\} \equiv F_1 + F_2 \end{aligned} \quad (5.51)$$

gde smo dodali i oduzeli  $\ln V^N$  da bi prvi sabirak  $F_1$  odgovarao slobodnoj energiji idealnog gasa.

Konfiguracioni integral  $Q_N$  je u većini slučajeva teško izračunati i zato se upotrebljavaju razne približne metode računanja. Jedna od metoda je sledeća. Definišimo nove funkcije  $f_{ij}$  relacijom:

$$1 + f_{ij} \equiv e^{-\beta u(r_{ij})}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N.$$

Veza između dvočestičnog potencijala  $u(r_{ij})$  i funkcije  $f_{ij}$  predstavljena je na slici 5.1 u slučaju tipičnog oblika funkcije  $u(r_{ij})$ .



Sl. 5.1

Prema tome,  $Q_N$  možemo pisati u obliku:

$$\begin{aligned} Q_N &= \int \dots \int e^{-\beta U_p} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N = \int \dots \int \prod_{i < j} e^{-\beta u(r_{ij})} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N \\ &= \int \dots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N = \int \dots \int \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \dots \right] d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N, \end{aligned}$$

tako da za drugi sabirak slobodne energije [vidi formulu (5.51)] dobijamo:

$$F_2 = -kT \ln \left\{ \frac{Q_N}{V^N} \right\} = -kT \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \dots \right] d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N \right\}. \quad (5.52)$$

Na visokim temperaturama, kada je  $u_0 \ll kT$ , ili pri malim gustinama, kada je  $r_0^3/(V/N) \ll 1$  (vidi sliku 5.1), mogu se zanemariti integrali od proizvoda funkcija  $f_{ij}$ , a u gornjem izrazu za  $F_2$  u srednjoj zagradi mogu se zadržati samo prva dva člana:

$$\begin{aligned} F_2 &\approx -kT \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right] d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N \right\} = \\ &= -kT \ln \left\{ 1 + \frac{1}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \iint f(r_{12}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \right\}, \quad f(r_{12}) \equiv f_{12}, \end{aligned} \quad (5.53)$$

gde smo, kao i u prethodnom zadatku, višestruki integral sveli na  $N(N-1)/2$  identičnih dvostrukih integrala. Iz formule (5.53) dalje sledi:

$$\begin{aligned} F_2 &\approx -kT \ln \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int \int f(\rho) d^3 \vec{\rho} d^3 \vec{r}_2 \right\} \\ &= -kT \ln \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} 4\pi \int_0^\infty f(\rho) \rho^2 d\rho \right\} \\ &\approx -kT \left\{ 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^\infty f(\rho) \rho^2 d\rho \right\}, \end{aligned} \quad (5.54)$$

gde su iskorišćene činjenice: a) da je  $N \gg 1$ , pa je  $N(N-1) \approx N^2$  i b) da podintegralna funkcija u izrazu (5.53) zavisi samo od apsolutne vrednosti radijus vektora  $r_{12}$ , te je izvršena smena promenljive  $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{\rho}$ ; zatim je zapaženo da funkcija  $f(\rho)$  veoma brzo opada sa porastom  $\rho$  (vidi sliku 5.1), na osnovu čega smo za gornju granicu integrala uzeli  $\infty$  umesto nekog srednjeg dijametra zapremine  $V$  i, na kraju, iskoristili smo aproksimativnu formulu:

$$\ln(1+x) \approx x,$$

koja važi u slučaju kada je  $|x| \ll 1$ .

Prema relacijama (5.1) i (5.54) dobijamo izraz za slobodnu energiju:

$$F = kT \ln \left\{ \frac{N! \lambda_T^{3N}}{V^N} \right\} - 2\pi kT \frac{N^2}{V} \int_0^\infty f(\rho) \rho^2 d\rho.$$

Pritisak gasa nalazimo po formuli (2.25):

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{v} kT - \frac{2\pi kT}{v} \int_0^\infty f(\rho) \rho^2 d\rho,$$

gde smo uveli oznaku  $v \equiv \frac{V}{N}$  (tzv. *parametar Bogoljubova*). Ako sa  $\sigma$  označimo granicu intervala u kome je  $f(\rho) \approx -1$  (vidi sliku 5.1) onda gornji izraz za pritisak možemo pisati u obliku:

$$\begin{aligned} \frac{pv}{kT} &= 1 - \frac{2\pi}{v} \int_0^\sigma f(\rho) \rho^2 d\rho - \frac{2\pi}{v} \int_\sigma^\infty f(\rho) \rho^2 d\rho \approx \\ &\approx 1 + \frac{2\pi}{3} \frac{\sigma^3}{v} - \frac{2\pi}{v} \int_\sigma^\infty f(\rho) \rho^2 d\rho. \end{aligned} \quad (5.55)$$

Dobijena relacija upravo predstavlja traženi aproksimativni oblik termičke jednačine stanja gasa.

Van der Valsova jednačina stanja ima oblik:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT,$$

odnosno:

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

U slučaju malih gustina,  $\frac{1}{v} \ll 1$ , gornji izraz možemo da razvijemo u red po  $1/v$ :

$$p = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots\right) - \frac{a}{v^2} = \frac{kT}{v} \left[1 + \left(b - \frac{a}{kT}\right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots\right].$$

Zanemarujući članove manje od  $1/v$  i upoređujući poslednju relaciju sa formulom (5.55) vidimo da su fenomenološki parametri  $a$  i  $b$ , koji figurišu u Van der Valsovoj jednačini, na sledeći način povezani su veličinama koje karakterišu međumolekularni potencijal:

$$a = -2\pi kT \int_{\sigma}^{\infty} r^2 (1 - e^{-\beta u(r)}) dr \quad \text{i} \quad b = \frac{2\pi \sigma^3}{3}.$$

5.15. U teoriji faznih prelaza od neobične važnosti je statistički sistem opisan pomoću hamiltonijana:

$$H = - \sum_{i=1}^{N-1} J_i s_i s_{i+1}, \quad (5.56)$$

gde su  $J_i$  konstante, a veličine  $s_i$  mogu imati samo dve vrednosti:  $+1$  i  $-1$ . Ovakav sistem se naziva Izingov model (Ising). Veličina  $s_i$  obično se interpretira kao  $z$  komponenta spina atoma koji je fiksiran na  $i$ -tom čvoru kristalne rešetke, a za konstantu  $J_i$  pretpostavlja se da odgovara energiji tzv. interakcije izmene među susednim atomima. U tom slučaju Izingov model predstavlja jedan jednostavan model feromagnetnih sistema. Odrediti statističku sumu, slobodnu energiju i entropiju sistema određenog hamiltonijanom (5.56) u slučaju kada indeks  $i$  numeriče čvorove neke jednodimenzionalne kristalne rešetke.

## Rešenje

Jedno od mogućih stanja sistema predstavljeno je na slici 5.2.



Sl. 5.2

Očigledno je da takvih stanja, koji se međusobno razlikuju samo po broju i položaju suprotno orijentisanih spinova, ima ukupno  $2^N$ . Prema tome i odgovarajuća statistička suma imaće  $2^N$  sabiraka:

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_{N-1}=-1}^1 e^{-\beta H} \\ &= \sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_{N-1}=-1}^1 e^{\beta \sum_{i=1}^{N-1} J_i s_i s_{i+1}}. \end{aligned} \quad (5.57)$$

Pošto Izingov model opisuje u suštini jedan sistem kod koga je interakcija među podsistemima nezanemarljiva, štaviše ova interakcija je i primarna, onda je prihvatljivo pretpostaviti da je  $H=0$  kada je  $N=1$ , odnosno možemo pretpostaviti da je:

$$Z_1 = 2. \quad (5.58)$$

Statističku sumu  $Z_N$  odredićemo pomoću rekurentnog obrasca. Primitimo da iz formule:

$$Z_{N-1} = \sum_{s_1=-1}^1 \sum_{s_2=-1}^1 \dots \sum_{s_{N-1}=-1}^1 e^{\beta \sum_{i=1}^{N-2} J_i s_i s_{i+1}}$$

i iz formule (5.57) sledi relacija:

$$Z_N = Z_{N-1} \sum_{s_N=-1}^1 e^{\beta J_{N-1} s_{N-1} s_N},$$

odnosno:

$$Z_N = 2 \operatorname{ch}(\beta J_{N-1}) Z_{N-1},$$

gde smo uzeli u obzir da proizvod  $s_{N-1} s_N$  ima samo dve moguće vrednosti:  $+1$  i  $-1$ . Poslednju formulu možemo pisati i u obliku:

$$\frac{Z_N}{Z_{N-1}} = 2 \operatorname{ch}(\beta J_{N-1}),$$

odakle nalazimo:

$$\prod_{i=2}^N \frac{Z_i}{Z_{i-1}} = \prod_{i=2}^N 2 \operatorname{ch}(\beta J_{i-1}),$$

ili, ako se uzme u obzir rezultat (5.58):

$$Z_N = Z_1 2^{N-1} \prod_{i=2}^N \operatorname{ch}(\beta J_{i-1}) = 2^N \prod_{i=2}^N \operatorname{ch}(\beta J_{i-1}).$$

Slobodnu energiju sistema dobijamo po formuli (5.3)

$$F = -NkT \ln 2 - kT \sum_{i=1}^{N-1} \ln [\operatorname{ch}(\beta J_i)].$$

Entropiju sistema možemo dobiti diferenciranjem prethodne formule po  $T$  [vidi obrazac (2.25)]:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln 2 + k \sum_{i=1}^{N-1} \ln [\operatorname{ch}(\beta J_i)] - k\beta \sum_{i=1}^{N-1} J_i \operatorname{th}(\beta J_i). \quad (5.59)$$



5.16. Razmatrati nezavisno sistem od  $N$  klasičnih harmonijskih oscilatora i sistem od  $N$  kvantnomehaničkih harmonijskih oscilatora. Pretpostavljajući da oscilatori u oba slučaja zanemarljivo slabo interaguju i da su identični odrediti statističke sume, slobodne energije, entropije i srednje energije sistema. Proveriti da li važi treći zakon termodinamike za oba sistema, tj. videti da li entropije sistema teže nuli kada temperatura teži apsolutnoj nuli.

### R e š e n j e

Razmotrimo prvo sistem klasičnih oscilatora. Hamiltonijan sistema ima oblik:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right), \quad (5.60)$$

gde smo pretpostavili da svi oscilatori imaju iste mase  $m$  i iste kružne učestanosti  $\omega$ . Statistička suma sistema određena je formulama (5.2) i (5.60):

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^N} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta H} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \\ &= \frac{1}{N! h^N} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{m \omega^2}{2} q_1^2} dq_1 \right]^N, \end{aligned} \quad (5.61)$$

gde smo radi jednostavnosti pretpostavili da se  $q_i$  ( $i=1, \dots, N$ ) menja u granicama od  $-\infty$  do  $+\infty$ . Zapažamo da se integrali u srednjoj zagradi mogu svesti na integrale oblika (1.25), tako da dobijamo:

$$Z = \frac{1}{N! h^N} \left[ \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} \right]^N = \frac{1}{N! h^N} \left[ \frac{2\pi}{\beta \omega} \right]^N. \quad (5.62)$$

Iz slobodne energije sistema:

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left\{ \frac{2\pi}{\beta h \omega} \right\} + kT \ln N!,$$

nalazimo entropiju:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln \left\{ \frac{2\pi}{\beta h \omega} \right\} - Nk - k \ln N!. \quad (5.63)$$

Srednju energiju sistema možemo da odredimo pomoću formule (5.10):

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{\left[ \frac{2\pi}{\beta \omega} \right]^N} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \left[ \frac{2\pi}{\beta \omega} \right]^N \right\} = NkT.$$

Zapažamo da je dobijeni rezultat specijalan slučaj rezultata (5.37).

Kvantnomehantički oscilator ima sledeće moguće vrednosti energije:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad \left(\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}\right).$$

Pošto pretpostavljamo da oscilatori međusobno ne interaguju možemo da iskoristimo rezultat zadatka 5.2, prema kome dobijamo:

$$Z_N = Z_1^N = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} \right\}^N.$$

Statističku sumu jednog oscilatora  $Z_1$  nalazimo na sledeći način:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)},$$

odakle sledi:

$$Z_N = \left[ 2 \operatorname{ch} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^{-N}.$$

Koristeći iste formule kao u klasičnom slučaju nalazimo slobodnu energiju:

$$F = NkT \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right\},$$

entropiju:

$$S = Nk \left\{ \frac{\beta \hbar \omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) - \ln \left[ 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right] \right\} \quad (5.64)$$

i srednju energiju sistema kvantnomehantičkih oscilatora:

$$\bar{E} = N \left( \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - 1} \right).$$

Prema formuli (5.63) vidimo da entropija sistema klasičnih oscilatora ne teži nuli kada  $T \rightarrow 0$ :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \left\{ Nk \ln \left[ \frac{1}{\beta \hbar \omega} \right] - Nk - k \ln N! \right\} = -\infty, \quad (5.65)$$

tako da za ovaj sistem treći zakon termodinamike sigurno ne važi. Naravno, ovakav rezultat ne znači da je treći zakon termodinamike netačan već samo ukazuje na činjenicu da je sistem neinteragujućih klasičnih oscilatora nerealan sistem, bar na niskim temperaturama.

U slučaju sistema kvantnomehaničkih oscilatora formulu (5.64) transformišemo u oblik:

$$S = Nk \{x \operatorname{cth} x - \ln(2 \operatorname{sh} x)\}, \quad x \equiv \frac{\beta \hbar \omega}{2},$$

tako da se provera trećeg zakona termodinamike svodi na određivanje granične vrednosti:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} \{x \operatorname{cth} x - \ln(2 \operatorname{sh} x)\} &= \lim_{x \rightarrow \infty} \{x(\operatorname{cth} x - 1) - \ln(1 - e^{-2x})\} \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\operatorname{cth} x - 1}{x} \right\} = \lim_{x \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\frac{1}{\operatorname{ch}^2 x}}{\frac{1}{x^2}} \right\} = 0. \end{aligned}$$

Prema tome, u slučaju sistema kvantnomehaničkih oscilatora navedeno tvrđenje trećeg zakona termodinamike je korektno.

5.17. Sistem od  $N$  anharmonijskih klasičnih oscilatora sa zanemarljivo slabom međusobnom interakcijom nalazi se u kontaktu sa termostatom temperature  $T$ . Hamiltonijan sistema ima oblik:

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + a q_i^2 - b q_i^3 - c q_i^4 \right\}, \quad (5.65)$$

gde su  $a$ ,  $b$  i  $c$  pozitivne konstante, takve da su za posmatrani interval temperatura zadovoljene nejednakosti:

$$b \ll \frac{a^{3/2}}{\sqrt{kT}} \quad \text{i} \quad c \ll \frac{a^2}{kT}. \quad (5.66)$$

Izračunati približno toplotni kapacitet sistema i temperaturnu zavisnost srednje vrednosti koordinate  $q_i$ .

### Rešenje

Toplotni kapacitet sistema možemo da odredimo prema formuli (5.9), a statističku sumu nalazimo kao i u prethodnom zadatku [vidi formulu (5.61)]:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^N} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q_i^2} e^{\beta (b q_i^3 + c q_i^4)} dq \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^N \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q^2} e^{\beta (b q^3 + c q^4)} dq \right]^N. \end{aligned} \quad (5.67)$$

Integral u srednjoj zagradi možemo aproksimativno da rešimo koristeći uslov (5.66). U podintegralnoj funkciji dominantan je deo  $\exp\{-\beta a q^2\}$ , koji je приметно različit od nule samo za one vrednosti  $q$  koje zadovoljavaju nejednakost:

$$q^2 \leq \frac{kT}{a}.$$

Zapažamo da su za takve vrednosti  $q$ , kao i za temperature pri kojima je ispunjen uslov (5.66), zadovoljene i nejednakosti:

$$\frac{b|q|^3}{kT} \ll 1 \quad \text{i} \quad \frac{cq^4}{kT} \ll 1,$$

a to znači da se drugi deo podintegralne funkcije u formuli (5.67) može razviti u red:

$$e^{\frac{bq^3+cq^4}{kT}} = 1 + \frac{bq^3+cq^4}{kT} + \frac{1}{2} \left( \frac{bq^3+cq^4}{kT} \right)^2 + \dots \quad (5.68)$$

i da se sa zadovoljavajućom tačnošću mogu zanemariti članovi manji od trećeg člana u redu. Međutim, ako se gornji izraz iskoristi za računanje statističke sume (5.67) onda je jasno da će integrali od svih članova sa neparnim stepenima po  $q$  u kombinaciji sa faktorom  $e^{-\beta a q^2}$  biti jednaki nuli, kao integrali od proizvoda parne i neparne funkcije u simetričnim granicama. Na taj način dobijamo:

$$\begin{aligned} N! \lambda_T^N Z &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q^2} \left\{ 1 + \beta c q^4 + \frac{1}{2} \beta^2 b^2 q^6 + \dots \right\} dq \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{a}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \beta c \left( \frac{1}{\beta a} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{15}{8} \beta^2 b^2 \left( \frac{1}{\beta a} \right)^3 + \dots \right\} \quad (5.69) \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{a}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \frac{c}{\beta a^2} + \frac{15}{16} \frac{b^2}{\beta a^3} + \dots \right\}, \quad \lambda_T \equiv \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Ovde smo iskoristili obrazac:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha q^2} q^n dq = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right), \quad (5.70)$$

gde je  $\alpha$  pozitivna konstanta,  $n$  je ceo broj, a  $\Gamma$  je gama funkcija [vidi formulu (1.26)]; ovaj obrazac se može lako proveriti smenom  $\alpha q^2 = x$  u integralu na levoj strani jednakosti.

Koristeći izraz (5.68) u formuli (5.69) i sledeću aproksimativnu formulu:

$$\ln \left\{ 1 + \frac{3}{4} \frac{c}{\beta a^2} + \frac{15}{16} \frac{b^2}{\beta a^3} \right\} \approx \frac{3}{4} \frac{c}{\beta a^2} + \frac{15}{16} \frac{b^2}{\beta a^3}$$

nalazimo toplotni kapacitet sistema:

$$C = Nk + \frac{3Nk}{2} \left( \frac{c}{a^2} + \frac{3}{4} \frac{b^2}{a^3} \right) kT.$$

Treba primetiti da ako bi anharmonijski deo u hamiltonijanu sistema bio jednak nuli, tj. za  $b=c=0$ , toplotni kapacitet ne bi zavisio od temperature.

Srednju vrednost položaja  $i$ -tog oscilatora nalazimo prema definiciji:

$$\begin{aligned} \bar{q}_i &= \frac{1}{Z} \left\{ \frac{1}{N! h^N} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} q_i e^{-\beta H} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \right\} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} q_i e^{-\beta a q_i^2} e^{\beta (b q_i^3 + c q_i^4)} dq_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q_i^2} e^{\beta (b q_i^3 + c q_i^4)} dq_i}. \end{aligned}$$

Označimo imenitelj ovog razlomka sa  $I$ . Integral u brojiocu bio bi jednak nuli ako ne bi postojao anharmonijski deo u hamiltonijanu, tj. ako je  $b=0$  i  $c=0$ . Kada je  $b \neq 0$  i  $c \neq 0$  isti integral rešavamo koristeći Tejlorov razvoj (5.68):

$$\begin{aligned} \bar{q}_i &\approx \frac{1}{I} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q_i^2} q_i \{ 1 + \beta (b q_i^3 + c q_i^4) \} dq_i = \\ &= \frac{1}{I} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta a q_i^2} \beta b q_i^4 dq_i = \frac{1}{I} \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}} \frac{3}{4} \frac{b}{\beta a^2}. \end{aligned}$$

Ako recipročnu vrednost integrala  $I$  aproksimiramo samo sa prvim članom u odgovarajućem razvoju u red

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi k T}{a}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} \frac{c}{\beta a^2} + \dots \right\}} \approx \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi k T}{a}}},$$

onda konačno dobijamo srednju vrednost položaja  $i$ -tog oscilatora;

$$\bar{q}_i \approx \frac{3}{4} \frac{b k T}{a^2}.$$

Zanimljivo je da je srednja vrednost koordinate  $q_i$  proporcionalna temperaturi, što znači da se ravnotežni položaji oscilatora pomeraju srazmerno temperaturi. Ovakva interpretacija dobijenog rezultata je u skladu sa empirijskim zakonima o toplotnom širenju tela.

5.18. *Idealan gas se sastoji od  $N$  jednoatomskih molekula. Gas se nalazi u beskonačno visokom cilindru pod uticajem homogenog gravitacionog polja. Pretpostavljajući da se gas nalazi u stanju toplotne ravnoteže izračunati statističku sumu, slobodnu energiju i specifičnu toplotu gasa. Masa svakog molekula je  $m$ .*

### Rešenje

Hamiltonijan sistema molekula je:

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + mgz_i \right\},$$

gde je  $mgz_i$  potencijalna energija  $i$ -tog molekula. Označimo sa  $B$  povišinu bazisa cilindra. Tada statističku sumu nalazimo jednostavnim postupkom:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left[ \int \int \int e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + mgz \right)} d\vec{p} d\vec{r} \right]^N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left[ \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\vec{p} \int \int_B dx dy \int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz \right]^N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} B^N \left( \frac{kT}{mg} \right)^N = \frac{1}{N!} \frac{B^N}{\lambda_T^{3N}} \left( \frac{kT}{mg} \right)^N. \end{aligned}$$

Primećujemo da se dobijeni izraz razlikuje od izraza (5.13) za statističku sumu idealnog gasa u zapremini  $V$  po dodatnom faktoru  $(kT/mg)^N$ , a umesto  $V$  figuriše veličina  $B$ . Prema tome, po analogiji sa formulama (5.14) i (5.15) nalazimo respektivno slobodnu energiju

$$F = -NkT \ln \left\{ \frac{B}{N \lambda_T^3} \right\} - NkT - NkT \ln \left\{ \frac{kT}{mg} \right\}$$

i entropiju sistema:

$$S = \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \left\{ \frac{B}{N \lambda_T^3} \right\} + Nk \ln \left\{ \frac{kT}{mg} \right\} + Nk.$$

Toplotni kapacitet možemo da odredimo iz dobijenog izraza za entropiju koristeći formulu (2.16):

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk + Nk = \frac{5}{2} Nk.$$

Prema formulama (2.16) i (5.17) toplotni kapacitet idealnog gasa u zapremini  $V$  iznosi  $\frac{3}{2} Nk$ . Prema tome, idealan gas u beskonačno visokom cilindru koji se nalazi u gravitacionom polju ima veći toplotni kapacitet. Znači da u ovom slučaju pri zagrevanju gasa deo toplotne energije prelazi u potencijalnu energiju molekula. Međutim, očigledno je da su uslovi navedeni u zadatku veoma nerealni, jer niti gravitaciono polje možemo da smatramo homogenim do velikih visina niti je atmosfera idealan gas u stanju toplotne ravnoteže. U sledećem zadatku je pokazano do kakvih neprihvatljivih rezultata ovakve pretpostavke mogu da dovedu.

5.19. Modifikovati Laplasovu »barometarsku formulu« (Laplace) uzimajući u obzir promenu gravitacionog polja sa visinom. Da li dobijeni rezultat odgovara fizičkoj realnosti?

### R e š e n j e

Laplasova barometarska formula određuje promenu pritiska sa visinom pretpostavljajući da je Zemljino gravitaciono polje homogeno i da je atmosfera izotermna. Pri izvođenju formule koriste se sledeći argumenti. Ako je  $U = mgz$  potencijalna energija molekula na visini  $z$  onda je prema formuli (5.1) gustina molekula na istoj visini određena izrazom:

$$n = n_0 e^{-\beta U} = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad (5.71)$$

gde je konstanta  $n_0$  gustina molekula na »nultom nivou« ( $z=0$ ). Zatim se pretpostavlja da je atmosfera na svakom nivou u stanju idealnog gasa i koristi se termička jednačina stanja (5.16), odakle sledi Laplasova formula:

$$p = nkT = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} kT = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}.$$

Ako hoćemo da uzmemo u obzir promenu gravitacije sa visinom onda u prvom delu formule (5.71) treba da stavimo:

$$U = -\frac{mgR^2}{R+z} + mgR,$$

gde je  $R$  poluprečnik Zemlje. Tako dobijamo:

$$n(z) = n_0 e^{-\beta mgR} e^{\beta \frac{mgR^2}{R+z}} = n_0 e^{-\beta mgR \frac{z}{R+z}},$$

odnosno:

$$p = p_0 e^{-\beta mgR \frac{z}{R+z}}. \quad (5.72)$$

Međutim, i ova korigovana Laplasova formula ima neke neprihvatljive posledice. Na primer, broj molekula na beskonačnom udaljenju od Zemlje bio bi različit od nule:

$$n(\infty) = n_0 e^{-\frac{mgR}{kT}},$$

što je svakako nerealno. Zatim, nalazimo da je ukupan broj molekula  $N$  u atmosferi neograničeno velik:

$$N = \int n(z) dV = \int_0^{\infty} n(z) 4\pi z^2 dz = 4\pi n_0 \int_0^{\infty} z^2 e^{-\beta mgR \frac{z}{R+z}} dz = \infty.$$

Ovi neprihvatljivi rezultati ukazuju na to da se atmosfera ne može razmatrati kao idealan gas u termodinamičkoj ravnoteži. Što se tiče formula (5.71) i (5.72) one mogu da se koriste pod određenim uslovima, pri čemu je druga formula u izvesnom smislu korektnija od prve.

5.20. Naći raspodelu gustina čestica idealnog gasa temperature  $T$  u cilindru radijusa  $R$  i visine  $L$ , koji rotira oko svoje ose konstantnom ugaonom brzinom  $\vec{\omega}$ . Ukupan broj čestica je  $N$ . Pretpostaviti da se uticaj Zemljinog gravitacionog polja može zanemariti. Koliki je pritisak ovog gasa na zidove cilindra?

### Rešenje

Ako gas kao celina rotira konstantnom ugaonom brzinom  $\vec{\omega}$  može se smatrati da se molekuli gasa nalaze u spoljašnjem polju centrifugalnih sila sa potencijalnom energijom:

$$U(r) = -\frac{m\omega^2}{2} r^2,$$

gde je  $r$  rastojanje od ose cilindra. Na osnovu formule (5.1) možemo pretpostaviti da je raspodela gustina određena izrazom:

$$n(r) = A e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}.$$

Pri ovome ne uzimamo u obzir Koriolisovu silu inercije jer ona i ne utiče na enegiju sistema, pošto je rad iste sile uvek jednak nuli. Konstantu  $A$  možemo da odredimo iz uslova normiranja:

$$\begin{aligned} N &= \int n(r) dV = \int_0^R \int_0^L \int_0^{2\pi} n(r) r dr dz d\varphi \\ &= 2\pi LA \int_0^R e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} r dr \\ &= 2\pi LA \frac{RT}{m\omega^2 R^2} \left( e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1 \right) = AV \frac{kT}{U(R)} \left( 1 - e^{-\frac{U(R)}{kT}} \right), \end{aligned}$$

tako da dobijamo:

$$A = \frac{N}{V} \frac{U(R)}{kT} \frac{1}{1 - e^{-\frac{U(R)}{kT}}},$$

a odavde konačno nalazimo raspodelu gustina:

$$n(r) = \frac{N}{V} \frac{U(R)}{kT} \frac{e^{-\frac{U(r)}{kT}}}{1 - e^{-\frac{U(R)}{kT}}},$$

Pritisak na zidove cilindra odredićemo prema molekularno-kinetičkoj teoriji (vidi zadatak 2.29), gde je pritisak u opštem slučaju određen relacijom:

$$p = nkT.$$

Na osnovu toga nalazimo izraz za pritisak na bočne zidove cilindra:

$$p = \frac{N}{V} U(R) \frac{e^{-\frac{U(R)}{kT}}}{1 - e^{-\frac{U(R)}{kT}}}.$$

Čitaocu prepuštamo za samostalnu vežbu da odredi izraz za pritisak na bazis cilindra.



## 6. VELIKI KANONSKI ANSAMBL

Kod velikog kanonskog ansambla se, kao i kod kanonskog, posmatra sistem u kontaktu sa termostatom temperature  $T$ . Međutim, dok se kod kanonskog ansambla podrazumeva fiksiran broj čestica  $N$  u sistemu, kod velikog kanonskog ansambla se dozvoljava razmena čestica sa termostatom (sistem se nalazi, kako se to često kaže, u kontaktu sa rezervoarom čestica).

Termodinamičke funkcije sistema (kao što su srednja energija sistema  $U$ ,  $S$ ,  $F$ ,  $G$  i  $H$ ) uopšte, zavise od srednjeg broja čestica  $N$ : ako se taj broj menja za  $dN$ , promene termodinamičkih funkcija sadržeće i jedan dopunski član, srazmeran  $dN$ . Umesto relacija (2.5) i (2.13)—(2.15) imaćemo, dakle:

$$\begin{cases} dU = TdS - \sum_s A_s da_s + \mu dN, \\ dS = \frac{1}{T} dU + \sum_s A_s da_s - \mu dN, \\ dF = -SdT - \sum_s A_s da_s + \mu dN, \\ dG = -SdT + \sum_s A_s da_s + \mu dN, \\ dH = TdS + \sum_s A_s da_s + \mu dN, \end{cases} \quad (6.1)$$

a osim toga važi i odnos:

$$0 = -SdT + \sum_s a_s dA_s - Nd\mu. \quad (6.1a)$$

Konstanta srazmernosti  $\mu$  koja se ovde javlja naziva se *hemijski potencijal* sistema. Uslovi ravnoteže dva sistema sa promenljivim brojem čestica u međusobnom kontaktu glase:

$$\begin{array}{ll} p_1 = p_2 & \text{— uslov mehaničke ravnoteže} \\ T_1 = T_2 & \text{— uslov toplotne ravnoteže} \\ \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} & \text{— uslov ravnoteže u odnosu na razmenu čestica.} \end{array}$$

Izvođenje ovih uslova, kao i relacija (6.1) i (6.1a), može se naći u udžbenicima statističke fizike.

Za sistem sa promenljivim brojem čestica i dalje važe relacije:

$$\begin{aligned} F &= U - TS, \\ G &= U - TS + \sum_s A_s a_s, \\ H &= U + \sum_s A_s a_s, \end{aligned} \quad (6.2)$$

ali sada zbog uslova (6.1a) važi i relacija:

$$G = N \mu, \quad (6.3)$$

iz koje vidimo fizički smisao hemijskog potencijala: za sistem, koji se sastoji od čestica iste vrste, *hemijski potencijal je Gibsov termodinamički potencijal po čestici*.

Za sistem sa promenljivim brojem čestica verovatnoća stanja sa temperaturom  $T$  i brojem čestica  $N$  iznosi:

a) u klasičnoj statistici:

$$dw(q_i, p_i, a_s, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{e^{-\beta[\mathcal{H}_N(q_i, p_i, a_s) - N\mu]}}{\Xi}, \quad (6.4)$$

gde je  $\mathcal{H}_N$  hamiltonijan sistema sa  $N$  čestica, a tzv. velika statistička suma  $\Xi$  data je relacijom:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta(\mathcal{H}_N - \mu N)} d\tau \equiv \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N, \quad (6.5)$$

pri čemu  $Z_N$  označava statističku sumu sistema sa  $N$  čestica u smislu kanonskog ansambla.

b) u kvantnoj statistici:

$$w(N, n) = \frac{e^{-\beta(E_{Nn} - \mu N)}}{\Xi}, \quad (6.6)$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta(E_{Nn} - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N, \quad (6.7)$$

gde je  $E_{Nn}$  energija  $n$ -tog kvantnog stanja sistema kad upravo sadrži  $N$  čestica,  $Z_N = \sum_n e^{-\beta E_{Nn}}$ , a sa  $\lambda$  smo označili veličinu  $e^{\beta\mu}$ . U literaturi su relacije (6.4) i (6.6) poznate kao  $T-\mu$  raspodele. Prethodni rezultati se lako uopštavaju na slučaj kad se u sistemu nalazi više vrsta čestica.

Kako u slučaju klasične, tako i u slučaju kvantne statistike važi relacija:

$$J_\mu(T, a_s, \mu) = \sum_n A_s a_s = F - G = -kT \ln \Xi(T, a_s, \mu), \quad (6.8)$$

gde je  $J_\mu$  novi termodinamički potencijal i za njega imamo:

$$dJ_\mu = -SdT - \sum_s A_s da_s - Nd\mu, \quad (6.9)$$

odnosno:

$$S = - \left( \frac{\partial J_\mu}{\partial T} \right)_{\mu, [a]}, \quad (6.10)$$

$$A_s = - \left( \frac{\partial J_\mu}{\partial a_s} \right)_{T, \mu, [a]}, \quad (6.11)$$

$$N = - \left( \frac{\partial J_\mu}{\partial \mu} \right)_{T, [a]} \quad (6.12)$$

gde smo za obeležavanje parcijalnih izvoda iskoristili konvenciju iz zadatka 2.19.

Iz navedenih relacija se jasno vidi da potencijal  $J_\mu$  kod velikog kanonskog ansambla ima istu ulogu kao slobodna energija kod kanonskog ansambla, tj. ako poznamo ovaj termodinamički potencijal možemo naći sve termodinamičke funkcije.

Pored  $T-\mu$  raspodele može se raditi i sa tzv.  $T-p$  raspodelom, koja se uvodi ako postoji, preko jedne pokretne pregrade, kontakt između sistema sa zadanim brojem čestica i termostata temperature  $T$  i pritiska  $p$ . U tom slučaju je spoljašnji parametar zapremina sistema  $V$ , koja može da se menja.

Verovatnoća da se sistem nađe u stanju sa zapreminom između  $V$  i  $V+dV$  data je izrazom:

a) u klasičnoj statistici:

$$dw(q_i, p_i, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{e^{-\beta [\mathcal{H}_0(q_i, p_i, V) + pV]} d\tau dV}{Y}, \quad (6.13)$$

gde je  $Y$  statistička suma  $T-p$  raspodele:

$$Y = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_0^\infty dV \int dq_i dp_i e^{-\beta [\mathcal{H}_0(q_i, p_i, V) + pV]}, \quad (6.14)$$

b) U kvantnoj statistici:

$$dw(V, n) = \frac{e^{-\beta [E_n(V) + pV]}}{Y} dV, \quad (6.15)$$

$$Y = \int_0^\infty dV \sum_n e^{-\beta [E_n(V) + pV]}. \quad (6.16)$$

Preko statističke sume  $T-p$  raspodele se takođe definiše jedan termodinamički potencijal:

$$(J_p(T, p, N) = -kT \ln Y(T, p, N) \quad (6.17)$$

koji, kao što se pokazuje u kursovima statističke fizike, nije ništa drugo do Gibsov termodinamički potencijal:

$$J_p(T, p, N) \equiv G(T, p, N). \quad (6.18)$$

$T$ - $p$  raspodela se lako uopštava na slučaj mehaničkog kontakta sistema sa termostatom — izvorom rada, koji deluje nekom generalisanom silom  $A_s$  na sistem, pri čemu dolazi do promene odgovarajućeg spoljnog parametra  $a_s$ . Ovu generalizaciju ćemo zvati  $T$ - $A_s$  raspodela.

6.1. Sistem se nalazi u kontaktu sa termostatom s kojim može da razmenjuje i čestice. Pokazati da je verovatnoća da sistem ima energiju  $E$  i broj čestica  $N$  data izrazom (6.4).

### R e š e n j e

Označimo sa  $N_t$  i  $E_t$  ukupni broj čestica i energiju složenog sistema, koji se sastoji od posmatranog sistema i termostata — izvora čestica. Verovatnoća  $W$  da posmatrani sistem ima energiju  $E$  i broj čestica  $N$  srazmerna je broju mikrostanja termostata sa brojem čestica  $N_t - N$  i energijom  $E_t - E$ , tako da koristeći relaciju (4.7) možemo pisati:

$$W(E, N) \sim \Omega^*(N_t - N, E_t - E) \delta E_t \sim \exp \frac{1}{k} \{S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t)\}. \quad (6.19)$$

Pošto je termostat — izvor čestica po definiciji veoma veliki sistem, važiće nejednakost  $N_t \gg N$ ,  $E_t \gg E$ , tako da količnici  $N/N_t$  i  $E/E_t$  predstavljaju male parametre po kojima možemo razliku  $S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t)$  razviti u red:

$$\begin{aligned} & S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t) \cong \\ & \cong -N \left( \frac{\partial S}{\partial N_t} \right)_{E_t} - E \left( \frac{\partial S}{\partial E_t} \right)_{N_t} + \frac{1}{2} \left[ N^2 \frac{\partial^2 S}{\partial N_t^2} + 2NE \frac{\partial^2 S}{\partial N_t \partial E_t} + E^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E_t^2} \right]. \end{aligned}$$

Izraze  $\left( \frac{\partial S}{\partial N_t} \right)_{E_t}$  i  $\left( \frac{\partial S}{\partial E_t} \right)_{N_t}$  izračunavamo na osnovu druge od relacija (6.1):

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_t} \right)_{E_t} = \frac{\mu}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial E_t} \right)_{N_t} = \frac{1}{T},$$

tako da dobijamo:

$$S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t) \cong \frac{\mu}{T} N - \frac{E}{T} + \frac{1}{2} \left\{ N \cdot \Delta \left( -\frac{\mu}{T} \right) + E \cdot \Delta \left( \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (6.20)$$

ovde  $\mu$ ,  $T$  predstavljaju hemijski potencijal i temperaturu termostata izvora čestica koji se nalazi u stanju opisanom parametrima  $N_t$ ,  $E_t$ , dok simbol  $\Delta$  označava promenu odgovarajuće funkcije, izazvanu odstupanjima  $N$  i  $E$  od prvobitnih vrednosti  $N_t$  i  $E_t$ . Zapanjujući ove promene, koje su reda veličine  $N/N_t$ ,  $E/E_t$ , iz relacije (6.19) nalazimo traženu verovatnoću

$$w(N, E) \sim \exp \left( \frac{\mu N - E}{kT} \right).$$

koju još samo treba normirati da bi se dobio izraz (6.4).

6.2. Idealni gas se sastoji od  $N$  jednoatomskih molekula. Koristeći Gibsov veliki kanonski ansambl  $[(T-\mu)$  raspodelu] izračunati hemijski potencijal  $\mu$ , pritisak  $p$  i entropiju  $S$ .

Rešenje

Velika statističku sumu  $\Xi$  nalazimo pomoću relacije (6.4):

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \cdot e^{\mu N/kT} \int e^{-\mathcal{H}/kT} dq_i dp_i.$$

Kako je za idealni gas  $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$ , za  $\Xi$  dobijamo:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} e^{\mu N/kT} \left[ \int \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m} \cdot \frac{1}{kT}\right) dp_i \right] \cdot V^N.$$

Pošto je:

$$\left[ \int e^{-p^2/2mkT} dp \right]^N = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_x^2/2mkT} dp_x \right]^{3N} = (2\pi mkT)^{3N/2},$$

za statističku sumu konačno dobijamo:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \cdot e^{\mu N/kT} \cdot V^N \cdot [(2\pi mkT)^{3/2}]^N = \exp\left(e^{\mu/kT} \cdot \frac{V}{\lambda_T^3}\right),$$

gde smo uveli oznaku  $\lambda_T = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$  ( $\lambda_T$  je tzv. termalna talasna dužina, vidi relaciju (5.8)]. Odavde pomoću formule (6.8) nalazimo termodinamički potencijal  $J_\mu$ :

$$J_\mu = -kT \ln \Xi = -kT e^{\mu/kT} \cdot \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad (6.21)$$

a zatim na osnovu relacija (6.10), (6.11) i (6.12) računamo tražene termodinamičke funkcije. Ako je zapremina jedini spoljni parametar,  $a=V$ , odgovarajuća generalisana sila je  $A=-p$ , tako da diferencirajući po zapremini  $V$  nalazimo:

$$p = \frac{kT e^{\mu/kT}}{\lambda^3} = \frac{NkT}{V}.$$

Takođe na osnovu relacije (6.12) nalazimo zatim:

$$N = e^{\mu/kT} \cdot (V/\lambda_T^3),$$

odakle je lako naći traženi hemijski potencijal. Najzad, diferenciranjem  $J_\mu$  po temperaturi  $T$  nalazimo entropiju  $S$ :

$$S = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln (eV/N \lambda_T^3),$$

što je identično sa Sakur-Tetrodovom formulom (5.15).

6.3. *Primeniti  $T$ - $p$  raspodelu na idealni gas, koji se sastoji od  $N$  jednoatomskih molekula. Tretirajući ovaj sistem klasično naći termodinamički potencijal  $J_p$  u funkciji temperature, pritiska, i broja čestica.*

### Rešenje

Statističku sumu  $T$ - $p$  raspodela  $Y(T, p, N)$  nalazimo zamenjujući hamiltonijan posmatranog sistema (idealni gas) u formulu (6.14):  
gde je:

$$Y = \int_0^{\infty} e^{-pV/kT} \cdot Z(T, V, N) dV,$$

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int dq_i dp_i e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \cdot V^N \cdot (2\pi m kT)^{3N/2}$$

Preostaje da se izračuna integral  $\int_0^{\infty} e^{-pV/kT} \cdot V^N \cdot dV$ , koji ulazi u statističku sumu  $Y$ . Ako uvedemo parametar  $\alpha = \frac{p}{kT}$ , ovaj integral možemo predstaviti kao:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha V} V^N dV = \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^N \int_0^{\infty} e^{-\alpha V} dV = \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^N \alpha^{-1} = \frac{N!}{\alpha^{N+1}}.$$

Tako nalazimo:

$$Y = \frac{1}{N! h^{3N}} \cdot (2\pi m kT)^{3N/2} \cdot N! \left(\frac{kT}{p}\right)^{N+1} \approx \frac{1}{h^{3N}} (2\pi m kT)^{3N/2} \cdot \left(\frac{kT}{p}\right)^N.$$

Poslednja približna jednakost sledi iz aproksimacije  $N+1 \cong N$ , kojom se možemo poslužiti pri  $N \gg 1$ .

Pošto smo izračunali  $Y=Y(T, p, N)$ , termodinamički potencijal  $J_p$  nalazimo pomoću jednačine (6.17):

$$J_p = -kT \ln Y = -NkT \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\}. \quad (6.22)$$

Da je dobijeni termodinamički potencijal upravo Gibsov termodinamički potencijal  $J_p(T, p, N) = G(T, p, N)$ , možemo lako videti ako posmatrani sistem tretiramo preko kanonskog ansambla, izračunamo statističku sumu  $Z$  (vidi zadatak 5.3.) i zatim slobodnu energiju  $F = kT \ln Z$ . Za  $F$  se dobija upravo  $J_p - pV$ , gde je  $J_p$  dato jednačinom (6.22). Kako za posmatrani sistem, u kome je zapremina jedini spoljašnji parametar, važi jednakost  $F = G - pV$  (vidi formulu (6.2)), odavde vidimo fizički

smisao potencijala  $J_p$ . Polazeći od dobijenog izraza za  $G$  možemo pomoću formula (6.1) i (6.3) izračunati entropiju  $S$ , odnosno hemijski potencijal  $\mu$  za dati sistem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = S = Nk \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \cdot \frac{(2\pi mk)^{3/2} \cdot k \cdot e^{5/3}}{h^3} \right\} \quad (6.23)$$

$$\mu = \frac{G}{N} = kT \ln \left[ \frac{p}{kT} \cdot (h^2/2\pi mkT)^{3/2} \right] \quad (6.24)$$

S druge strane, iz jednačine  $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$  [koja takođe neposredno sledi iz formule (6.1)] odmah dobijamo i jednačinu stanja za idealni gas,  $pV = NkT$ . Na osnovu dobijenih rezultata takođe se lako može izračunati unutrašnja energija, kao i toplotni kapacitet za idealni gas. Čitaocu ostavljamo da proveri da se na ovaj način dobijaju poznati rezultati  $U = \frac{3}{2} NkT$  i  $C_V = \frac{3}{2} Nk$ .

6.4. Dokazati relaciju  $pV = kT \ln \Xi$ , gde je  $\Xi = \Xi(T, \mu, V)$  velika statistička suma.

### R e š e n j e

Iz definicije velike statističke sume (6.7) sledi neposredno:

$$kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \left( -\frac{\partial E_{N,n}}{\partial V} \right) \frac{e^{-\beta(E_{N,n} - N\mu)}}{\Xi} = \sum_{N=0}^{\infty} p_N W(N) = p \quad (6.25)$$

Ovde je  $p_N$  pritisak u sistemu, koji se nalazi u stanju  $(N, T, V)$ , tj. ima broj čestica  $N$ , temperaturu  $T$  i zapreminu  $V$ , dok je  $p$  srednja vrednost pritiska, izračunata preko raspodele verovatnoća  $w(N)$ . Upravo taj pritisak se i posmatra kod sistema sa promenljivim brojem čestica. Ako je zapremina sistema  $V$  dovoljno velika, onda je  $\ln \Xi$  srazmeran  $V$ , tj. važi relacija:

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{\ln \Xi}{V} \quad (6.26)$$

Jednačine (6.25) i (6.26) zajedno upravo daju traženu relaciju  $pV = kT \ln \Xi$ . Međutim, jednakost (6.26) tek treba dokazati. U tom cilju, zamislimo da smo zapreminu  $V$  podelili na  $n$  delova jednake zapremine  $V/n$ , pomoću pregrada koje mogu da provode toplotu i da propuštaju čestice. Ceo sistem se nalazi u kontaktu sa termostatom — izvorom čestica sa zadanim hemijskim potencijalom  $\mu$  i temperaturom  $T$ . Uvođenja pregrada ne utiče na makroskopska svojstva sistema. S druge strane, svaki podsistem zapremine  $V/n$  možemo posmatrati kao nezavisan, ako je interakcija između pod sistema i pregrada, kao i interakcija između pod sistema, slaba. Ako je taj uslov ispunjen i ako se  $N_1$  čestica nađe u prvom pod sistemu,  $N_2$  u drugom itd. onda će statistička suma celog sistema (pri posmatranju raspodeli) biti jednaka proizvodu statističkih suma delova [vidi zadatak (5.2)]:

$$Z(N_1, N_2, \dots, T, V) = Z\left(N_1, T, \frac{V}{n}\right) \cdot Z\left(N_2, T, \frac{V}{n}\right) \cdot \dots,$$

dok će statistička suma celog sistema u stanju  $(N, T, V)$   $Z_N$  biti jednaka:

$$Z_N = \sum_{N_1+N_2+\dots=N} Z(N_1, N_2, \dots, T, V)$$

gde je zbir uzet po svim raspodelama koje odgovaraju istom srednjem broju čestica u celom sistemu  $N$ . Znajući  $Z_n$ , veliku statističku sumu odmah izračunavamo pomoću formule (6.5):

$$\begin{aligned} \Xi(\mu, T, V) &= \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \cdot \sum_{N_1+N_2+\dots=N} Z(N_1, N_2, \dots, T, V) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{N_1+N_2+\dots=N} e^{\beta(N_1+N_2+\dots)\mu} \cdot Z\left(N_1, T, \frac{V}{n}\right) \cdot Z\left(N_2, T, \frac{V}{n}\right) \cdot \dots \end{aligned}$$

Pošto je sumiranje po ukupnom broju čestica  $N$  ekvivalentno nezavisnom sumiranju po  $N_1, N_2, \dots$ , dobijamo:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots e^{\beta(N_1+N_2+\dots)\mu} \cdot Z\left(N_1, T, \frac{V}{n}\right) \cdot Z\left(N_2, T, \frac{V}{n}\right) = \\ &= \left[ \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\beta N \mu} \cdot Z\left(\mu, T, \frac{V}{n}\right) \right]^n = \left[ \Xi\left(\mu, T, \frac{V}{n}\right) \right]^n. \end{aligned}$$

Oдавде sledi:

$$\ln \Xi\left(\mu, T, \frac{V}{n}\right) = n \ln \Xi\left(\mu, T, \frac{V}{n}\right).$$

odnosno ako uvedemo smenu  $\frac{1}{n} = \alpha$ :

$$\ln \Xi(\mu, T, \alpha V) = \alpha \ln \Xi(\mu, T, V) = (\alpha V) \cdot \frac{\ln \Xi(\mu, T, V)}{V}.$$

Diferenciranjem poslednje jednakosti po parametru  $(\alpha V)$  dobijamo:

$$\partial \ln \Xi / \partial V = \ln \Xi / V$$

što je i trebalo dokazati. Instrukтивно je pronaći gde je u dokazu formule (6.26) iskorišćena pretpostavka da je  $V$  dovoljno velika zapremina.

6.5. Pokazati da statistička suma velikog kanonskog ansambla za klasični idealni gas, koji se sastoji od jednoatomskih molekula, ima oblik  $\Xi = e^{\lambda z}$ . Raspraviti značenje veličina  $z$  i  $\lambda$ .

**R e š e n j e**

Na osnovu definicije velike statističke sume (6.5) nalazimo:

$$\Xi = \sum_N \lambda^N Z_N$$



gde je  $\lambda = e^{\beta\mu}$ , a  $Z_N$  definisano relacijom:  $Z_N = \frac{\int e^{-\beta\mathcal{H}_N} d\tau}{N! h^{3N}}$ , u našem slučaju iznosi:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[ \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d^3x d^3p \right]^N = \frac{z^N}{N!},$$

gde  $z$  predstavlja statističku sumu jedne čestice u zapremini  $V$ .

Izrazivši veliku statističku sumu preko  $z$ , dobijamo traženi oblik:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} z^N = e^{\lambda z}.$$

Da bismo razmotrili fizički smisao parametra  $\lambda$ , potražimo srednji broj čestica  $\bar{N}$ :

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_{N=0}^{\infty} N \int dw(N) d\tau = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N! h^{3N}} \cdot \frac{e^{\mu N} \int e^{-\beta\mathcal{H}_N} d\tau}{\Xi} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} N \lambda^N Z_N / \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi. \end{aligned}$$

Pošto je, međutim

$$\Xi = e^{\lambda z}, \quad \ln \Xi = \lambda z,$$

za srednji broj čestica dobijamo sledeći rezultat:  $\bar{N} = \lambda z$ , odnosno nalazimo da je  $\lambda$  dato izrazom:

$$\lambda = \frac{\bar{N}}{z} = \frac{\bar{N}/V}{(2\pi mkT/h^2)^{3/2}}.$$

Poslednji izraz možemo napisati malo drugačije ako primetimo da veličina  $h/(mkT)^{1/2} = \lambda_B$  predstavlja de Brojljevovu talasnu dužinu za čestice energije  $\frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} kT$ . Prema tome imaćemo:

$$\lambda = \frac{\bar{N}/V}{(2\pi)^{3/2}} \lambda_B^3 = \frac{\bar{N}}{V} \lambda_T^3.$$

Oдавде vđimo da parametar  $\lambda$  određuje srednji broj čestica u zapremini  $\lambda_T^3$ . Iz nadenog izraza za  $\lambda$  lako nalazimo i hemijski potencijal  $\mu$ .

Pošto je  $\lambda = e^{\mu/kT}$ , za  $\mu$  dobijamo rezultat (koji je već i ranije naden u zadatku 6.3):

$$\mu = kT \ln \lambda = kT \ln \frac{\bar{N}}{V} - \frac{3}{2} kT \ln \frac{2\pi mkT}{h^2}.$$

6.6. Jednoatomske idealni gas se sastoji od  $N$  molekula unutar zapremine  $V$ . Koristeći  $T-\mu$  raspodelu pokazati da je broj molekula, koji se nalaze u maloj zapremini  $v$  ( $v \ll V$ ) dat Poasonovom raspodelom, tj. da verovatnoća da taj broj bude  $n$  iznosi  $P_n = e^{-\bar{n}} (\bar{n})^n / n!$ , gde je  $\bar{n}$  srednji broj molekula u zapremini  $v$ .

### Rešenje

Čestice koje se nalaze u zapremini  $v$  ćemo posmatrati kao sistem koji se pokorava  $T-\mu$  raspodeli, a preostali deo zapremine, kao rezervoar — izvor čestica — termostat. Raspodelu broja čestica  $n$  u zapremini  $v$  nalazimo polazeći od formule (6.4), u kojoj ćemo izvršiti integraciju po faznom prostoru:

$$P_n = \lambda^n Z_n / \Xi,$$

gde  $\lambda$  i  $Z_n$  imaju isto značenje kao u zadatku 6.5, tj.:

$$Z_n = z^n / n!, \quad \Xi = e^{\lambda z},$$

tako da dobijamo:

$$P_n = \lambda^n z^n e^{-\lambda z} / n!.$$

Srednji broj čestica je takođe izračunat u zadatku 6.5, tako da eliminacijom dobijamo traženu Poasonovu raspodelu:

$$P_n = e^{-\bar{n}} (\bar{n})^n / n!.$$

6.7. Na površini kristala nalazi se  $N$  čvorova rešetke, od kojih svaki može da adsorbuje jedan molekul gasa. Pretpostavlja se da se površina nalazi u kontaktu sa idealnim gasom, hemijskog potencijala  $\mu$ , koji je funkcija pritiska  $p$  i temperature  $T$ ). Uzimajući da adsorbovani molekul ima energiju  $-\epsilon_0$  (pri tome za nultu energiju uzimamo energiju slobodnog molekula), odrediti koeficijent adsorpcije  $\theta$ , koji se definiše kao odnos broja adsorbovanih molekula prema broju adsorbujućih čvorova. Za slučaj jednoatomskih molekula naći vezu između  $\theta$  i  $p$ , koristeći izraz (6.24) za  $\mu$ , nađen u zadatku 6.3.

### Rešenje

Ako se na površini adsorbuje  $N_1$  molekula gasa, njihova energija će biti  $-N_1 \epsilon_0$ , bez obzira na kojim čvorovima je došlo do adsorpcije. Stepenn degeneracije energetskog nivoa  $-N_1 \epsilon_0$  je jednak broju načina na koji  $N_1$  identičnih molekula možemo rasporediti na  $N$  čvorova. Taj broj iznosi:

$$\frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

tako da za statističku sumu  $Z_{N_1}$  dobijamo:

$$Z_{N_1} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \cdot e^{\beta N_1 \epsilon_0}.$$

Veliku statističku sumu  $\Xi$  nalazimo zatim pomoću formule (6.7):

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^N Z_{N_1} \cdot e^{\beta N_1 \mu} = \sum \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} [e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}]^{N_1} = [1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}]^N.$$

Verovatnoća  $W(N_1)$  da je  $N_1$  molekula adsorbovano iznosi, dakle:

$$W(N_1) = e^{\beta N_1 \mu} Z_{N_1} / \Xi,$$

tako da je srednji broj molekula jednak:

$$\bar{N}_1 = \sum_{N_1=0}^{\infty} N_1 W(N_1) = \frac{1}{\Xi} \cdot \sum_{N_1=0}^N N_1 e^{\beta N_1 \mu} Z_{N_1} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi.$$

Zamenjujući nađeni izraz za  $\Xi$  u poslednju jednakost, dobijamo:

$$\bar{N}_1 = \frac{N}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln[1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}],$$

odakle nalazimo koeficijent adsorpcije,

$$\theta = \frac{\bar{N}_1}{N} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu)}}.$$

Da bismo našli vezu između  $\theta$  i  $p$ , koristimo izraz za hemijski potencijal idealnog gasa u stanju ( $p$ ,  $T$ ), dat relacijom (6.24), pošto se po pretpostavci radi o takvom gasu u kontaktu sa adsorbujućim sistemom. Iz relacije (6.24) nalazimo:

$$e^{\mu/kT} = \frac{p}{kT} \cdot \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2},$$

tako da koeficijent adsorpcije možemo pisati u jednostavnom obliku:

$$\theta = \frac{p}{p + p_0(T)},$$

gde je:

$$p_0(T) = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\epsilon_0/kT} \cdot kT.$$

Nađena jednačina za koeficijent  $\theta$  se naziva Lengmirova (Langmuir) izoterma. Veličinu  $p_0(T)$  možemo napisati u malo opštijem obliku, ako sa  $z_{gas}(T)$  i  $z_{ads}(T)$  označimo respektivno statističku sumu molekula gasa (po jedinici zapremine) i molekula adsorbovanog u čvoru:

$$p_0(T) = \frac{Z_{gas}(T)}{Z_{ads}(T)}$$

6.8. Pokazati da za idealan gas, tretiran pomoću velikog kanonskog ansambla, važe odnosi:

$$a) \overline{(N - \bar{N})^2} = kT \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}$$

$$b) \overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}$$

**R e š e n j e**

Na osnovu relacije (6.4) lako nalazimo raspodelu verovatnoće za broj čestica:

$$w(N) = e^{\beta \mu N} Z_N / \Xi.$$

Ovde je  $Z_N$ , kao i  $\Xi$ , definisano relacijom (6.5). Ako diferenciramo srednji broj čestica:

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} \cdot Z_N \quad (6.27)$$

po hemijskom potencijalu  $\mu$ , dobijamo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} &= \beta \frac{\sum N^2 e^{\beta \mu N} Z_N}{\Xi} - \beta \frac{(\sum N e^{\beta \mu N} Z_N)^2}{(\Xi)^2} = \\ &= \beta [\overline{N^2} - (\bar{N})^2] = \beta \cdot \overline{(N - \bar{N})^2}. \end{aligned} \quad (6.27')$$

S druge strane, u zadatku 6.5 smo pokazali da je  $\bar{N} = e^{\beta \mu} \cdot z$ , gde je  $z$  statistička suma po jednom molekulu, pa je:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \beta e^{\beta \mu} \cdot z = \beta \bar{N}$$

što zajedno sa rezultatom dobijenim pod a) daje  $\overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}$ , što je i trebalo pokazati.

6.9. Pokazati da je srednja kvadratna fluktuacija broja čestica u sistemu opisanom pomoću velikog kanonskog ansambla srazmerna izotermnoj kompresibilnosti

$$x_T \left[ x_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right].$$

**R e š e n j e**

Rezultate zadatka 6.8, koji važe i uopšte, a ne samo za idealni gas, formulisane u jednačinama (6.27) i (6.27'), možemo napisati u malo drugačijem obliku:

$$\bar{N} = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu},$$

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = (kT)^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2}.$$

Ako sada iskoristimo i izraz za pritisak (vidi zadatak 6.4)

$$p = \frac{kT}{V} \ln \Xi$$

dobićemo:

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = V \cdot kT \cdot \left( \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2} \right)_T.$$

Dalje koristimo činjenicu da je hemijski potencijal  $\mu$  u stvari Gibsov potencijal sistema  $G$  računat po čestici:  $\mu = G/N$ , odakle sledi:

$$d\mu = \frac{V}{N} dp - \frac{S}{N} dT,$$

odnosno:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \cdot \frac{1}{v}\right)_T = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v^3} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Ovde smo sa  $v$  označili zapreminu po čestici, tj. odnos  $V/N$ . Odavde vidimo da je izvod  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T$  srazmeran izotermskoj kompresibilnosti  $\chi_T$ :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \chi_T$$

tako da konačno nalazimo traženu srazmernost između srednje kvadratne fluktuacije broja čestica i izotemske kompresibilnosti:

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{N} = \frac{\bar{N}^2 - (\bar{N})^2}{N} = \frac{kT}{v} \chi_T.$$

6.10. *Dat je sistem molekula sa međumolekulskim potencijalom  $U(r)$ , definisanim na sledeći način:*

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq a \\ f(r) & a < r < r_0 \\ 0 & r \geq r_0 \end{cases},$$

gde su  $a$  i  $r_0$  konstante, a  $f$  je proizvoljna funkcija sa vrednostima manjim od nule, ali ne manjim od  $-\epsilon$  ( $\epsilon > 0$ ). Pokazati da je u ovom sistemu pritisak analitička, negativna i monotono opadajuća funkcija zapremine.

### Rešenje

Statistička suma kanonskog ansambla posmatranog sistema određena je relacijom (6.4), iz koje, posle integracije po impulsnom prostoru, dobijamo:

$$Z_N(V) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \cdot \int e^{-\beta \sum_{i < j} U_{ij}} d^3 r_1 d^3 r_2 \cdots d^3 r_N,$$

gde je  $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/mkT)^{1/2}$ ,  $U_{ij} = U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ , a  $\vec{r}_i$  i  $\vec{r}_j$  su radijus vektori  $i$ -tog i  $j$ -tog molekula. Velika statistička suma  $\Xi$  određena sa:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^N Z_N,$$

povezana je sa pritiskom preko relacije (vidi zadatak 6.4):

$$\beta p = \frac{1}{V} \ln \Xi.$$

S druge strane, na osnovu oblika potencijala  $U(r)$ , možemo zaključiti da će pri datom  $V$  postojati takav broj  $N_m$  da je  $Z_N(V) = 0$  za  $N > N_m$ . Naime, u tom slučaju

bar za jedan par čestica, međusobno rastojanje postaće manje od  $a$ , tako da će u integralu odgovarajući faktor postati beskonačan. To znači da je, pri datom  $V$ :

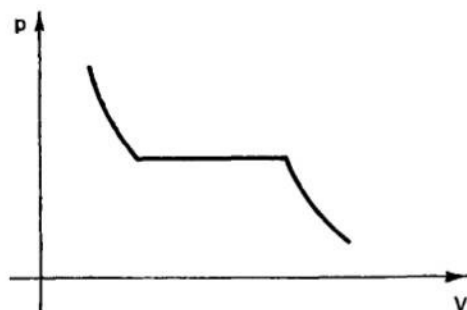
$$\Xi(z, V) = 1 + zZ_1(V) + z^2Z_2(V) + \dots + z^{N_m}Z_{N_m}(V),$$

gde smo sa  $z$  označili  $e^{\beta\mu}$ . Svi koeficijenti ovog polinoma su po definiciji pozitivni, tako da nema realnih pozitivnih korena. Tada je pritisak dat relacijom:

$$\beta p = \frac{1}{V} \ln [1 + zZ_1(V) + \dots + z^{N_m}Z_{N_m}(V)],$$

nenegativna i analitička funkcija zapremine, pošto polinom u srednjoj zagradi za svaku vrednost  $z=e^{\beta\mu}$  ima vrednost veću od jedinice. Osobina  $\frac{\partial p}{\partial V} \leq 0$  sledi iz zadatka 6.9.

Zadani međumolekulski potencijal  $U(r)$  u znatnoj meri odgovara molekulima realnih gasova, jer opisuje tvrde sfere poluprečnika  $a$ , sa privlačnim potencijalom radijusa  $r_0$  i maksimalne dubine  $\epsilon$ . Interesantno je da na osnovu dobijenog rezultata sledi da pritisak ne može imati oblik kao na slici 6.1.



Slika 6.1

Ovakav oblik pritiska je tipičan za tzv. fazne prelaze prvog reda, koji uključuju procese isparavanja i kondenzovanja. Zbog toga se pri strogom matematičkom tretiranju faznih prelaza termodinamičke osobine sistema računaju u tzv. *termodinamičkom limesu*,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  pri  $N/V = \text{const.}$ , u kom slučaju rezultat dobijen u ovom zadatku ne mora da važi.

6.11. Na površini, na kojoj se nalazi  $N_0$  centara adsorpcije, adsorbovano je  $N$  molekula gasa ( $N \leq N_0$ ). Pokazati da je hemijski potencijal molekula  $\mu$  dat izrazom:

$$\mu = kT \left\{ \ln \frac{N}{N_0 - N} - \ln a(T) \right\},$$

gde je  $a(T)$  statistička suma jednog adsorbovanog molekula, ukoliko se može zanemariti interakcija adsorbovanih molekula.

## R e š e n j e

Veliku statističku sumu nalazimo prema relaciji (6.7):

$$\Xi = \sum_N Z_N \cdot \lambda^N, \quad \lambda = e^{\mu/kT}.$$

$Z_N$  računamo slično kao u zadatku 6.7:

$$Z_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \cdot \sum_n e^{-\beta E_{Nn}}.$$

Pretpostavljajući da je interakcija adsorbovanih molekula zanemarljiva, energiju  $n$ -tog stanja celog sistema računamo kao zbir energija pojedinih centara, tako da možemo pisati:

$$Z_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \cdot \sum_{i_1, i_2, \dots} e^{-\beta(\epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2} + \dots + \epsilon_{i_N})} = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \cdot \left( \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \right)^N,$$

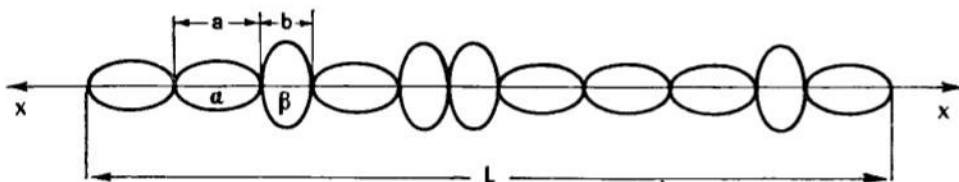
odnosno  $Z_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} a^N$ , gde je  $a = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$  statistička suma za jedan adsorbovani molekul. Pri datom  $\lambda$  srednja vrednost broja adsorbovanih čestica  $N$  se dobija preko formula (6.8) i (6.12):

$$N = - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right) = - \frac{\partial J}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial \mu} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi = N_0 \frac{\lambda a}{1 + \lambda a}.$$

Oдавде je  $\lambda a = N/(N_0 - N)$  pa konačno dobijamo:

$$\mu = kT \left[ \ln \frac{N}{N_0 - N} - \ln a \right].$$

6.12. Molekul u vidu lanca je obrazovan od  $N$  jednodimenzionalnih elemenata, koji leže duž jedne prave. Pretpostavlja se da se svaki jednodimenzioni element može nalaziti ili u stanju  $\alpha$ , ili u stanju  $\beta$  (vidi sliku 6.2). Energija molekula u stanju  $\alpha$  je  $E_\alpha$ , a dužina molekula duž posmatrane prave  $a$ , dok u stanju  $\beta$  molekul ima energiju  $E_\beta$  i dužinu  $b$ . Koristeći  $T$ - $A_s$  raspodelu pri konstantnom naponu naći vezu između dužine celog lanca  $L$  i napona  $X$ , koji deluje između krajeva lanca.



Slika 6.2

## R e š e n j e

Ako se  $N_\alpha$  jednodimenzionalnih elemenata lančanog molekula nalaze u stanju  $\alpha$ ,  $N_\beta = N - N_\alpha$  elemenata u stanju  $\beta$ , onda ukupna energija i dužina molekula iznose:

$$E(N_\alpha, N_\beta) = N_\alpha E_\alpha + N_\beta E_\beta,$$

$$L(N_\alpha, N_\beta) = N_\alpha \cdot a + N_\beta \cdot b.$$

Verovatnoća da se ceo molekul nađe u stanju, okarakterisanom brojevima  $N_\alpha$  i  $N_\beta$  pri zadanom naponu  $X$ , nalazi se na osnovu modificirane formule (6.15) u kojoj ćemo uzeti  $-p \rightarrow X$ ,  $V \rightarrow L$ :

$$P(N_\alpha, N_\beta) = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E(N_\alpha, N_\beta) - X \cdot L(N_\alpha, N_\beta)] \right\} \cdot \frac{1}{Y(X, T)}.$$

Broj načina na koji se ovo stanje može ostvariti iznosi  $\frac{N!}{N_\alpha! N_\beta!}$ , tako da je statistička suma  $y$  data formulom:

$$Y = \sum_{N_\alpha=0}^N \frac{N!}{N_\alpha! N_\beta!} \exp \left[ -\frac{E(N_\alpha, N_\beta) - X \cdot L(N_\alpha, N_\beta)}{kT} \right],$$

pomoću koje lako nalazimo srednju vrednost dužine molekula:

$$\bar{L} = kT \left( \frac{\partial \ln Y}{\partial X} \right)_{T, N} = N \frac{ae^{\frac{Xa - E_\alpha}{kT}} + be^{\frac{Xb - E_\beta}{kT}}}{e^{\frac{Xa - E_\alpha}{kT}} + e^{\frac{Xb - E_\beta}{kT}}}.$$

Specijalno u slučaju slabog napona ( $Xa$  ili  $Xb$  mnogo manje od  $kT$ ) dobijamo približno:

$$L \approx \frac{a + be^\Delta}{1 + e^\Delta} + \frac{X}{kT} \left\{ \frac{a^2 + b^2 e^\Delta}{1 + e^\Delta} - \left( \frac{a + be^\Delta}{1 + e^\Delta} \right)^2 \right\},$$

gde je:

$$\Delta = \frac{E_\alpha - E_\beta}{kT}.$$

Ovakav lančani molekul predstavlja uprošćeni model molekula keratina, koji ulazi u sastav vune. Pretpostavlja se da je elastičnost vune uslovljena karakterom ponašanja ovog molekula.

6.13. U rastvoru se nalazi  $N$  molekula rastvarača i  $n$  molekula rastvorene supstance, pri čemu je  $n \ll N$ . Odrediti hemijski potencijal rastvora  $\mu$  kao i hemijski potencijal rastvorene supstance  $\mu_1$ , ako je hemijski potencijal rastvarača  $\mu_0$ .

**R e š e n j e**

Obeležimo Gibsov potencija čistog rastvarača sa  $G_0$ :

$$G_0 = G_0(p, T, N) = N \mu_0(p, T).$$

Ako rastvaraču dodamo jedan molekul supstance koju želimo da rastvorimo, Gibsov potencijal sistema će se promeniti za veličinu  $\alpha = \alpha(p, T, N)$ . Pošto je prema pretpostavci rastvor slab ( $c = n/N$  mnogo manje od jedinice) može se zanemariti međusobna interakcija molekula rastvorene supstance u rastvoru. Promena Gibsovog potencijala, koja nastaje dodavanjem  $n$  molekula rastvorene supstance rastvaraču, iznosi onda  $n\alpha$ . Ovde još nismo uzeli u obzir identičnost čestica supstance koju rastvaramo. Naime, ako su čestice identične, odgovarajuća statistička suma sadrži



u imenitelju faktor  $n!$  [V. formulu (5.2)], tako da se u slobodnoj energiji, kao i u Gibsovom potencijalu javlja dopunski član  $kT \ln n!$ . Za ukupni Gibsov potencijal na taj način dobijamo:

$$\begin{aligned} G &= N \mu_0 + n \alpha(p, T, N) + kT \ln n! \cong \\ &\cong N \mu_0 + n \left[ \alpha(p, T, N) + kT \ln \frac{n}{e} \right] = \\ &= N \mu_0 + nkT \ln \left( \frac{n}{e} \cdot e^{\alpha/kT} \right). \end{aligned}$$

Ovde je iskorišćena aproksimacija  $\ln n! \cong n \ln \frac{n}{e}$ , kojom se možemo koristiti pošto je  $n$ , mada malo u poređenju sa  $N$ , samo po sebi veliki broj.

Uzmimo sada u obzir da  $G$  mora biti homogena funkcija prvog reda u odnosu na brojeve  $n$  i  $N$  (osobina aditivnosti posmatrane termodinamičke funkcije u odnosu na brojeve  $n$  i  $N$ , koji su aditivne veličine). Da bi to bilo ispunjeno, u izrazu za  $G$  se ispod logaritma mora nalaziti homogena funkcija nultog reda u odnosu na  $n$  i  $N$ :

$$e^{\alpha/kT} - 1 = \frac{f(p, T)}{N},$$

tako da  $G$  pišemo u obliku:

$$G = N \mu_0 + nkT \ln \frac{n}{N} + n \varphi(p, T),$$

gde je uvedena oznaka  $\varphi(p, T) = kT / \ln f(p, T)$ .

Pomoću dobijenog izraza za  $G$  lako nalazimo hemijske potencijale  $\mu$  i  $\mu_1$  (vidi izraz za  $dG$  u formuli (6.1)):

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\partial G}{\partial N} = \mu_0 - kT \cdot c, \\ \mu_1 &= \frac{\partial G}{\partial n} = kT \ln c + kT + \varphi(p, T). \end{aligned}$$

Prethodnim razmatranjem nije mogao biti utvrđen oblik funkcije  $\varphi(p, T)$ , koja je povezana sa funkcijom  $\alpha$ . Ove funkcije zavise od prirode sistema.

6.14. *Rastvor sa koncentracijom rastvorene supstance  $c \ll 1$  nalazi se u homogenom polju teže. Naći promenu koncentracije sa visinom.*

### R e š e n j e

Za sistem, koji se nalazi u spoljnom polju, poreš uslova toplotne ravnoteže ( $T = \text{const.}$ ), važi i uslov  $\mu = \text{const.}$ , koji sledi iz postojanja ravnoteže u odnosu na razmenu čestica između ma koja dva podsistema datog sistema.

Promena termodinamičkih funkcija sistema u polju teže se svodi na dodavanje potencijalne energije molekula ukupnoj energiji sistema. Hemijski potencijal  $\mu$  (koji predstavlja Gibsov potencijal po molekulu) u polju teže menja se, dakle, za potencijalnu energiju jednog molekula. Stoga uslov  $\mu = \text{const.}$  možemo pisati (vidi zadatak 6.13.)

a) za rastvarač:

$$\mu_0' = \mu_0 + \mu gz = \text{const.}$$

gde je  $M$  masa molekula rastvarača, a  $z$  visina;

b) za rastvorenu supstancu, molekula mase  $m$ :

$$\mu_1' = kT \ln c + kT + \varphi(p, T) + mgz = \text{const.}$$

Ako poslednju jednačinu diferenciramo po  $z$ , dobićemo:

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} + \frac{\partial \varphi}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dz} + mg = 0.$$

Fizički smisao izraza  $\frac{\partial \varphi}{\partial p}$  nalazimo sledećim razmatranjem. Prvo izračunamo zapreminu rastvora  $V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$  polazeći od izraza za Gibsov potencijal rastvora nađen u zadatku 6.13. Rezultat je:

$$G = N \mu_0 + nkT \ln \frac{n}{N} + n \varphi(p, T),$$

$$V = N \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T + n \left( \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T,$$

odakle vidimo da  $\left( \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T$  predstavlja zapreminu po molekulu rastvorene supstance.

Uvodeći oznaku  $v' = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T$  možemo dalje pisati:

$$\frac{kT}{c} \cdot \frac{dc}{dz} + v' \frac{dp}{dz} + mg = 0 \quad (6.28)$$

Zavisnost pritiska od visine  $z$  nalazimo iz uslova ravnoteže za rastvarač, takođe diferenciranjem po  $z$ :

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dz} + Mg = v \frac{dp}{dz} + Mg = 0, \quad (6.29)$$

gde smo sa  $v = \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T$  označili zapreminu po molekulu rastvarača. Kombinacija jednačina (6.28) i (6.29) daje:

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} - \frac{v'}{v} Mg + mg = 0.$$

Ako se rastvor može smatrati nestišljivim, tj. ako  $v$  i  $v'$  možemo smatrati konstantnim veličinama, odavde dobijamo:

$$c = c_0 \cdot e^{-\left( \frac{gz}{kT} \right) \cdot \left( m - M \frac{v'}{v} \right)} \quad (6.30)$$

gde je  $c_0$  koncentracija rastvora pri  $z=0$ . Dobili smo uočičajenu barometarsku formulu, modifikovanu u saglasnosti sa Arhimedovim zakonom.

## 7. KVANTNE STATISTIKE

U prethodnim poglavljima ove Zbirke nisu bili obrađeni isključivo zadaci koji se odnose na klasične sisteme. Razmatrani su sistemi koji mogu da imaju i diskretne energetske nivoe (vidi uvod u poglavlje 5 kao i zadatke 3.11, 3.12, 4.4, 4.5, 4.6, 5.2, 5.11, 5.15, 5.16, i 6.12). Međutim, diskretnost energetskih nivoa nije jedina osobina kvantnomehaničkih sistema. Za statističku mehaniku ovih sistema bitan je tzv. kvantnomehanički princip nerazlikovanja čestica iste vrste, koji tvrdi da je u sistemu čestica iste vrste (identične čestice) nemoguće eksperimentalno razlikovati čestice. Drugim rečima, ako smo utvrdili da se jedna čestica sistema, nalazi u nekom stanju (u određenom delu prostora sa određenom energijom itd.) nismo u mogućnosti da kažemo koju smo česticu sistema registrovali (prema klasičnoj mehanici čestice zadržavaju svoju individualnost bez obzira na identičnost fizičkih svojstava).

U prirodi postoje dve vrste sistema identičnih čestica — sistemi *bozona* i sistemi *fermiona*. Da li je čestica bozon ili fermion zavisi od njenog sopstvenog orbitalnog momenta — *spina*. Čestice sa celim spinom (alfa-čestice, fotoni i dr.) nazivaju se bozoni, dok se one sa polucelom spinom (elektroni, protoni, neutroni i dr.) nazivaju fermioni.

Ovde ćemo isključivo razmatrati sisteme neinteragujućih čestica, tj. Bozeov i Fermijev idealan gas, pošto je za izučavanje sistema sa nezanemarljivom međusobnom interakcijom potrebno potpuno poznavanje metoda kvantne mehanike i kvantne teorije polja.

Neka sistem sadrži  $N$  čestica i neka su  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_f, \dots$  moguće vrednosti energije svake čestice sistema (u opštem slučaju  $f$  može da bude skup tzv. kvantnih brojeva koji potpuno karakterišu jednočestično stanje). Tada je stanje sistema okarakterisano skupom brojeva  $\{n_f\}$ , gde  $n_f$  pokazuje koliko se čestica nalazi u  $f$  — tom stanju. Brojevi  $n_f$  nazivaju se brojevi popunjenosti jednočestičnih stanja. U slučaju sistema bozona  $n_f$  može biti 0, 1, 2, 3, . . . , dok u slučaju fermiona  $n_f$  može biti samo 0 ili 1. U udžbenicima kvantne mehanike pokazuje se da su moguće vrednosti  $n_f$  posledica navedenog principa nerazlikovanja čestica. Često se zahtev da dva fermiona ne mogu istovremeno da budu u jednom istom kvantnom stanju ( $n_f$  može biti samo 0 ili 1) naziva *Paulijev princip* (Pauli).

Za fizičke sisteme kod kojih  $n_f$  može biti bilo koji negativan ceo broj kažemo da se ponašaju po Boze-Ajnštajnovoj statistici, dok za one kod kojih je  $n_f=0$  ili 1 kažemo da se ponašaju po Fermi-Dirakovoj statistici. Moguće je definisati i tzv.

Bolcmanovu statistiku, ili Bolcmanov sistem identičnih čestica. U tom slučaju je takođe  $n_f=0, 1, 2, 3, \dots$ , kao kod Boze-Ajnštajnovne statistike, ali stanje sistema nije potpuno okarakterisano skupom  $\{n_f\}$ , već je potrebno i »numerisati« čestice (na primer, indeksom  $i=1, 2, \dots, N$ ) i reći u kom se jednočestičnom stanju nalazi  $i$  — ta čestica. Razlika među pomenutim statistikama lepo je ilustrovana u zadatku 1.13, gde ćelije odgovaraju jednočestičnim stanjima  $f$ , a broj  $N$  i verovatnoća  $1/N$  navedeni su u zadatku samo radi određenosti kojom se formulišu matematički problemi. U stvari, u prirodi ne postoji sistem sa Bolcmanovom statistikom, ali se ona koristi, i to veoma često, pošto se pokazuje da sistemi bozona i fermiona imaju na visokim temperaturama asimptotski ista termodinamička svojstva kao Bolcmanov sistem.

U udužbenicima statističke mehanike izvode se sledeće formule za srednje vrednosti brojeva popunjenosti u stanju termodinamičke ravnoteže:

$$\bar{n}_f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_f - \mu}{kT}} - 1} \quad (7.1)$$

za sistem bozona, i

$$\bar{n}_f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_f - \mu}{kT}} + 1} \quad (7.2)$$

za sistem fermiona. Ukupna energija sistema  $E$  i ukupan broj čestica  $N$  određeni su formulama:

$$E = \sum_f \bar{n}_f \epsilon_f \quad (7.3)$$

i

$$N = \sum_f \bar{n}_f. \quad (7.4)$$

Smisao parametara  $T$  i  $\mu$  zavisi od fizičkih uslova termodinamičke ravnoteže, ili, formalno, od pretpostavki o ansamblu sistema pomoću koga su formule (7.1) i (7.2) izvedene.

Ako je sistem izolovan tako da se vrednosti  $E$  i  $N$  mogu smatrati fiksiranim (ovakvi uslovi odgovaraju mikrokanonskom ansamblu) onda jednačine (7.3) i (7.4) predstavljaju samo implicitne formule za parametre  $T$  i  $\mu$ .

U slučaju kada se sistem sa datim brojem čestica  $N$  nalazi u kontaktu sa termostatom temperature  $T$  (ovakva situacija odgovara kanonskom ansamblu) onda jednačina (7.3) određuje srednju energiju sistema, a jednačina (7.4) predstavlja implicitnu formulu za parametar  $\mu$ .

Ako se sistem nalazi u kontaktu sa termostatom temperature  $T$  i rezervoarom čestica koji je okarakterisan hemijskim potencijalom  $\mu$  (veliki kanonski ansambl), onda jednačine (7.3) i (7.4) određuju srednje vrednosti energije i broja čestica sistema.

U sistemima gde je ukupan broj čestica neodređen, kao što je slučaj sa sistemom fonona u čvrstom telu (vidi zadatak 7.10) ili u slučaju sistema fotona kod apsolutno crnog tela (vidi zadatak 7.11), hemijski potencijal  $\mu$  je jednak nuli. Ovo sledi iz

termodinamičkog uslova ravnoteže sistema. Pri određenoj zapremini  $V$  i temperaturi  $T$  sistem će biti u ravnoteži ako je njegova slobodna energija  $F$  minimalna. Ako je broj čestica promenljiva veličina onda to zahteva:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = 0.$$

Prema trećoj relaciji (6.1) sledi:

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

tako da nalazimo da je  $\mu=0$ .

Kvantno stanje slobodne čestice može biti potpuno okarakterisano impulsom  $\vec{p}$  i orijentacijom spina. Tada se pri konkretnim izračunavanjima u formulama (7.3) i (7.4) često prelazi sa operacije sumiranja na integraljenje po obrascu:

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p}, \quad (7.5)$$

gde je  $g=2S+1$ , a  $S\hbar$  je spin čestice:  $\hbar$  je Plankova konstanta podeljena sa  $2\pi$  i  $d^3\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$ . Ovde se pretpostavlja da odnos;

$$\frac{gV d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (7.6)$$

određuje broj mogućih kvantnih stanja (gustina stanja) čestice čije komponente impulsa leže u intervalima:  $[p_x, p_x+dp_x]$ ,  $[p_y, p_y+dp_y]$  i  $[p_z, p_z+dp_z]$ . Pokazuje se da su gornje dve formule rigorozne kada  $V \rightarrow \infty$ , jer tada moguće vrednosti  $\vec{p}$  obrazuju kontinuum. Ipak, prelaz (7.5) može se koristiti pri tretiranju mnogih realnih problema, pa ćemo tako postupati i u sledećim zadacima.

Formule za Boze-Ajnštajnovu i Fermi-Dirakovu statistiku često se razlikuju samo po znaku [vidi, na primer, formule (7.1) i (7.2)]. U svim takvim slučajevima mi ćemo istovremeno pisati oba znaka s tim što će se gornji znak uvek odnositi na Boze-Ajnštajnovu, a donji na Fermi-Dirakovu statistiku.

Pri rešavanju zadataka u ovom poglavlju često će se pojavljivati integrali oblika:

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^2}{z^{-1} e^{x^2} \mp 1} dx \quad (7.7)$$

i;

$$\mp \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 \mp ze^{-x^2}) dx. \quad (7.8)$$

Razvijanjem pointegralne funkcije u red i integraljenjem »član po član« mogu se dobiti sledeće relacije (vidi zadatke 7.4 i 7.5):

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{z^{-1} e^{x^2} \mp 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{n+1} z^n}{n^{3/2}} \equiv G_{3/2}^{\pm}(z) \quad (7.9)$$

i;

$$\mp \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 \mp z e^{-x^2}) dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{n+1} z^n}{n^{5/2}} \equiv G_{5/2}^{\pm}(z). \quad (7.10)$$

Funkcije oblika:

$$G_s^{\pm}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{n+1} z^n}{n^s} \quad (7.11)$$

povezane su sa tzv. Rimanovom  $\zeta$  funkcijom (Riemann):

$$\zeta(s) = 1 + \frac{1}{2^s} + \frac{1}{3^s} + \dots, \quad (7.12)$$

pomoću relacija:

$$G_s^+(1) = \zeta(s) \quad (7.13)$$

i

$$G_s^-(1) = \left(1 - \frac{1}{2^{s-1}}\right) \zeta(s).$$

Postoje tablice vrednosti  $\zeta$  funkcije. Cvde ćemo navesti one vrednosti koje će nam biti potrebne pri rešavanju zadataka:

$$\begin{aligned} \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}, \\ \zeta(2) &\approx 1,202, \quad \zeta(5) \approx 1,037, \quad \zeta(7) \approx 1,008, \\ \zeta\left(\frac{3}{2}\right) &\approx 2,612, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,341, \quad \zeta\left(\frac{7}{2}\right) \approx 1,127. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Sa  $\zeta$  funkcijom povezana su i sledeća dva korisna obrasca, koji se mogu proveriti na potpuno analogan način kao formule (7.9) i (7.10), odnosno formule (7.13):

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} dx}{e^{ax} + 1} = \frac{\Gamma(s)}{a^s} (1 - 2^{1-s}) \zeta(s), \quad (7.15')$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} dx}{e^{ax} - 1} = \frac{\Gamma(s)}{a^s} \zeta(s), \quad (7.15'')$$

gde je  $\Gamma(s)$  gama-funkcija definisana relacijom (1.26).

7.1. *Pretpostavljajući velike kanonske ansamble idealnih gasova bozona i fermiona izvesti formule (7.1) i (7.2).*

### R e š e n j e

Neka su  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_f, \dots$  moguće vrednosti energije jedne čestice, a  $n_f$  broj čestica koje imaju energiju  $\varepsilon_f$ . Tada je:

$$E_n = \sum_f \varepsilon_f n_f \quad (7.16)$$

energija sistema neinteragujućih čestica. Ako je ukupan broj čestica u sistemu fiksiran, tako da je:

$$N = \sum_f n_f, \quad (7.17)$$

onda termodinamičke osobine sistema slede iz statističke sume:

$$Z_N = \sum_{\{n_f\}} e^{-\beta E_n} = \sum_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f \varepsilon_f n_f}, \quad (7.18)$$

gde se pri sumiranju mora voditi računa o uslovu (7.17).

Ako je u sistemu određen samo srednji broj čestica tada se termodinamička svojstva mogu računati pomoću velike kanonske statističke sume (6.7):

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N \beta \mu} \sum_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f \varepsilon_f n_f} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_f\}} e^{\beta \sum_f (\mu - \varepsilon_f) n_f}. \quad (7.19)$$

Zapaža se da je lakše izračunati sumu (7.19) nego sumu (7.18). Naime, kod sumiranja (7.19) ne postoji ograničenje (7.17) pa se može izvršiti sumiranje po svakom članu skupa  $\{n_f\}$  nezavisno:

$$\Xi = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_f} \dots e^{\beta n_f (\mu - \varepsilon_f) n_f} = \prod_f \sum_{n_f} e^{\beta (\mu - \varepsilon_f) n_f}. \quad (7.20)$$

Dalje izračunavanje zavisi od mogućih vrednosti  $n_f$ , tj. od vrste identičnih čestica.

Ako se sistem čestica sastoji od bozona onda  $n_f$  može biti bilo koji ceo nenegativan broj tako da množitelji u gornjem proizvodu dobijaju oblik:

$$\sum_{n_f=0}^{\infty} e^{\beta (\mu - \varepsilon_f) n_f} = \frac{1}{1 - e^{\beta (\mu - \varepsilon_f)}}, \quad (7.21)$$

gde smo pretpostavili da je  $\mu < \varepsilon_f$  za svako  $f$ .

U slučaju sistema fermiona  $n_f$  može biti samo 0 ili 1, pa dobijamo:

$$\sum_{n_f=0}^1 e^{\beta (\mu - \varepsilon_f) n_f} = 1 + e^{\beta (\mu - \varepsilon_f)}. \quad (7.22)$$

Iz dobijenih formula sledi:

$$\Xi = \prod_f \{1 \mp e^{\beta (\mu - \varepsilon_f)}\}^{\mp 1}, \quad (7.23)$$

gde gornji znak odgovara Boze-Ajnštajnovoj statistici, a donji Fermi-Dirakovoj statistici.



Formulu (6.6) možemo da napišemo u obliku:

$$W(N) = \frac{e^{-\beta(\sum_f \epsilon_f n_f - \mu N)}}{\Xi}$$

i možemo je tumačiti kao verovatnoću da se sistem nađe u stanju sa brojem čestica  $N$  tako da se u jednočestičnim stanjima sa energijama  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_j, \dots$  nalazi  $n_1, n_2, \dots, n_f, \dots$  čestica respektivno. Ako prosumiramo gornju verovatnoću po svim mogućim  $N$  i odgovarajućim skupovima  $\{n_f\}$  sa fiksnim brojem  $n_j$  dobićemo verovatnoću  $W(n_j)$  da se  $n_j$  čestica nalazi u  $j$ -tom jednočestičnom stanju:

$$W(n_j) = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)n_j} \prod_f' \sum_{n_f} e^{\beta(\mu - \epsilon_f)n_f}}{\Xi}, \quad (7.24)$$

gdě simbol  $\prod_f'$  označava proizvod bez množitelja sa indeksom  $j$ . Ako u ovoj formuli zamenimo  $\Xi$  sa odgovarajućim izrazom iz relacije (7.10) dobićemo;

$$W(n_j) = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_j)n_j}}{\sum_{n_j} e^{\beta(\mu - \epsilon_j)n_j}}. \quad (7.25)$$

Očigledno da  $j$ -to stanje nije specifično pa dalje možemo upotrebljavati indeks  $f$  umesto  $j$ .

Srednji broj čestica  $\bar{n}_f$  pri datoj temperaturi i određenom hemijskom potencijalu nalazimo pomoću formule (7.25):

$$\bar{n}_f = \sum_{n_f} n_f W(n_f) = \frac{\sum_{n_f} n_f e^{\beta(\mu - \epsilon_f)n_f}}{\sum_{n_f} e^{\beta(\mu - \epsilon_f)n_f}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \ln \sum_{n_f} e^{\beta(\mu - \epsilon_f)n_f} \right\}.$$

Koristeći jednakosti (7.21) i (7.22) odavde dobijamo:

$$\bar{n}_f = \mp \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \ln (1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_f)}) \right\} = \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_f)}}{1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_f)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_f - \mu)} \mp 1},$$

a to su formule koje je trebalo izvesti. Korisno je naglasiti da se iste formule mogu dobiti i razmatranjem kanonskog ansambla sistema, samo što se tada  $\mu$  pojavljuje kao parametar bez fizičkog smisla, koji je implicitno određen uslovom (7.17).

7.2. Pokazati da za idealan nerelativistički gas postoji sledeća relacija nezavisno od statistike kojoj čestice pripadaju:

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E},$$

gde je  $p$  pritisak,  $V$  je zapremina, a  $\bar{E}$  srednja kinetička energija sistema.

## R e š e n j e

Zadatak možemo da rešimo na dva načina. Prvo, možemo da iskoristimo kinetičku definiciju pritiska. Pretpostavimo da čestice nemaju spina ( $g=1$  u formuli (7.5)) i podimo od odnosa:

$$\frac{\bar{n}_p \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} d^3\vec{p}}{N} = \frac{\bar{n}_p \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} d^3\vec{p}}{\int \bar{n} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} d^3\vec{p}} = \frac{\bar{n}_p d^3\vec{p}}{\int \bar{n}_p d^3\vec{p}} = d\tilde{W},$$

koji možemo da tumačimo kao verovatnoću da čestica sistema ima intenzitet impulsa između  $\vec{p}$  i  $\vec{p}+d\vec{p}$ , a da joj pravac kretanja leži u prostornom uglu  $\sin\theta d\theta d\varphi$ , pošto je  $d\vec{p} = \tilde{p} \sin\theta dp d\theta d\varphi$ . Ovde smo intenzitet impulsa obeležili sa  $\tilde{p}$  da bismo ga razlikovali od pritiska. Integracijom  $d\tilde{W}$  po  $\varphi$  dobijamo verovatnoću  $dW$  da se čestica kreće pod uglom  $\theta$  ka površini zida suda;

$$dW = \frac{\int_0^{2\pi} \bar{n}_p \tilde{p}^2 \sin\theta d\tilde{p} d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \bar{n}_p \tilde{p}^2 \sin\theta d\tilde{p} d\theta d\varphi} = \frac{\bar{n}_p \tilde{p}^2 \sin\theta d\tilde{p} d\theta}{2 \int_0^\infty \bar{n}_p \tilde{p}^2 d\tilde{p}}.$$

Prema tome,  $\frac{N}{V} dW \frac{\tilde{p}}{m} \cos\theta$  je broj čestica koje u jedinici vremena udare o jedinicu površine zida suda pod uglom  $\theta$  u odnosu na normalu na zid, a imaju impuls između  $\vec{p}$  i  $\vec{p}+d\vec{p}$  ( $N$  je ukupan broj čestica). Impuls koje čestice predaju zidu suda je;

$$dp = 2 \tilde{p} \cos\theta \cdot \frac{N}{V} \frac{\tilde{p}}{m} \cos\theta dW$$

$$= \frac{N}{V} \frac{1}{m} \frac{\bar{n}_p \tilde{p}^4 \cos^2 \sin\theta d\tilde{p} d\theta}{\int_0^\infty \bar{n}_p \tilde{p}^2 d\tilde{p}}.$$

Integracijom  $dp$  po uglu  $\theta$  od 0 do  $\pi/2$  i po svim mogućim intenzitetima impulsa nalazimo ukupan pritisak:

$$p = \frac{N}{V} \frac{1}{m} \frac{1}{3} \frac{\int_0^\infty \bar{n}_p \tilde{p}^4 d\tilde{p}}{\int_0^\infty \bar{n}_p \tilde{p}^2 d\tilde{p}}.$$

Ako u ovim integralima uvedemo kao promenljivu energiju  $\varepsilon_p$ , koristeći vezu  $\varepsilon_p = \tilde{p}^2/2m$ , koja važi za nerelativističke čestice, dobićemo:

$$p = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \left\{ N \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_p \sqrt{\varepsilon_p} \bar{n}_p d\varepsilon_p}{\int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon_p} \bar{n}_p d\varepsilon_p} \right\}.$$

Očigledno da izraz u zagradi predstavlja energiju sistema  $\bar{E}$  bez obzira da li se za  $\bar{n}_p$  upotrebi formula  $\text{const } e^{-\beta\varepsilon_p}$ , ili formula (7.1), ili formula (7.2), koje respektivno odgovaraju Bolcmanovoj, Boze-Ajnštajnovoj i Fermi-Dirakovoj statistici. Prema tome, nalazimo:

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E},$$

što je i trebalo pokazati.

Istu relaciju možemo da izvedemo polazeći od opšte formule (6.8) za termodinamički potencijal:

$$J = -kT \ln \Xi.$$

Ako u ovoj formuli iskoristimo rezultat (7.23) iz prethodnog zadatka dobićemo:

$$J = \pm \frac{1}{\beta} \sum_f \ln \{ 1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \}. \quad (7.26)$$

Pretpostavimo da su jednočestična stanja određena impulsom čestice  $\vec{p}$  i predimo sa sumiranja na integraciju po formuli (7.5), uzimajući kao i ranije  $g=1$ . U slučaju Fermi-Dirakove statistike dobijamo:

$$\begin{aligned} J &= -kTV \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} \tilde{p}^2 \ln \left\{ 1 + e^{-\beta \left( \frac{\tilde{p}^2}{2m} - \mu \right)} \right\} d\tilde{p} \\ &= -kTVC \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon_p} \ln \left\{ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)} \right\} d\varepsilon_p, \end{aligned} \quad (7.27)$$

gde je:

$$C \equiv \frac{\pi 2^{5/2} m^{3/2}}{h^3}.$$

Pomoću relacije (6.2), (6.3) i (6.8) — (6.12) mogu se naći sledeće veze između broja čestica  $N$ , pritiska  $p$ , unutrašnje energije  $U$  (ne treba zaboraviti jednakost unutrašnje i srednje energije sistema,  $U = \bar{E}$ ) i termodinamičkog potencijala u slučaju termodinamičkog sistema ( $a_1 = V$ ,  $A_1 = p$ ,  $\max \{s\} = 1$ ):

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}, \quad p = -\frac{\partial J}{\partial V}, \quad U = G - PV + TS = \mu N + J - T \frac{\partial J}{\partial T}. \quad (7.28)$$

Koristeći ove relacije i izraz (7.26) nalazimo:

$$p = kTC \int_0^{\infty} \ln \{1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}\} \sqrt{\epsilon_p} d\epsilon_p,$$

$$U = VC \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_p^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1} d\epsilon_p.$$

Formulu za pritisak možemo transformisati metodom parcijalne integracije:

$$p = kTC \frac{2}{3} \epsilon_p^{3/2} \ln \{1 + e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}\} \Big|_0^{\infty} + \frac{2}{3} C \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_p^{3/2} d\epsilon_p}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1} = \frac{2}{3} C \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_p^{3/2} d\epsilon_p}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1}.$$

Odavde i iz prethodne formule za  $U$  sledi:

$$pV = \frac{2}{3} U.$$

U slučaju Boze-Ajnštajnovе statistike postupili bismo na sličan način, samo što bismo morali da vodimo računa da suma (7.26) može da sadrži jedan beskonačno veliki sabirak (slučaj kada je  $\epsilon_f = 0$  i  $\mu = 0$ ), koji prema tome može da ima isti značaj kao svi ostali sabirci (vidi zadatak 7.4). Zato ćemo pri prelazu od sume na integral u relaciji (7.26) ovaj član izdvojiti:

$$J = kTV \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} \tilde{p}^2 \ln \{1 - e^{-\beta(\frac{\tilde{p}^2}{2m} - \mu)}\} d\tilde{p} - kT \ln(1 - e^{\beta\mu}) \quad (7.29)$$

Čitaocu prepuštamo za samostalnu vežbu da proveri da iz formula (7.28) i (7.29) sledi ista relacija između pritiska, zapremine i kinetičke energije kao u slučaju Fermi-Dirakove statistike. Naglasimo da se ovde radi o *kinetičkoj* energiji sistema, koja nije identična sa *unutrašnjom* energijom, čak iako je sistem idealan, pošto čestice mogu imati unutrašnju strukturu, pa u unutrašnju energiju ulazi još i energija pobuđivanja unutrašnjih stepeni slobode.

7.3. Pokazati da ako se formule (7.1) i (7.2) mogu aproksimirati Bolcmanovom formulom  $n_f \sim e^{-\beta\epsilon_f}$  da je tada termalna talasna dužina (5.8).

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

identičnih čestica mase  $m$ , koje čine idealan gas, mnogo manja od srednjeg rastojanja među česticama.

## R e š e n j e

Zapažamo da ako je ispunjena nejednakost:

$$e^{\beta(\epsilon_f - \mu)} \gg 1 \quad (7.30)$$

da se onda formule (7.1) i (7.2) mogu pisati u aproksimativnom obliku:

$$\bar{n}_f \approx e^{-\beta(\epsilon_f - \mu)},$$

koji odgovara Boltzmanovoj statistici. Nejednakost (7.30) je ekvivalentna nejednakosti:

$$\bar{n}_f \ll 1. \quad (7.31)$$

Iskoristimo sada aproksimativni oblik za  $\bar{n}_f$  u formuli (7.4):

$$N = e^{\beta\mu} \sum_f e^{-\beta\epsilon_f}.$$

Ako ovu sumu zamenimo integralom prema formuli (7.5) ( $g=1$ ) dobićemo:

$$\begin{aligned} N &= e^{\beta\mu} \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3\vec{p} \\ &= e^{\beta\mu} \frac{V}{h^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p^2 \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, dp \\ &= e^{\beta\mu} V \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}, \end{aligned}$$

odnosno:

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{N}{V} \lambda_T^3.$$

Prema tome, da bi nejednakost (7.30) bila zadovoljena za svako  $\epsilon_f \geq 0$  potrebno je da bude zadovoljena i nejednakost:

$$\lambda_T \ll \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3},$$

koju možemo da tumačimo kao zahtev da termalna talasna dužina bude daleko manja od srednjeg rastojanja među česticama.

7.4. *Idealan gas od  $N$  bozona nalazi se u zapremini  $V$ . Neka  $n_0$  označava broj čestica u najnižem jednočestičnom stanju  $\epsilon_0=0$  ( $\vec{p}=0$ ), a  $n'$  broj čestica u svim ostalim stanjima ( $\vec{p} \neq 0$ ). a) Pokazati da je hemijski potencijal negativna nerastuća funkcija temperature. b) Naći kritičnu vrednost temperature  $T_c$  za koju je  $\mu(T_c)=0$  i za koju je maksimalna vrednost  $n'$  jednaka  $N$ . c) Šta se dešava sa gasom bozona na temperaturama nižim od  $T_c$ ?*

**R e š e n j e**

a) Ukupan broj čestica  $N$  određen je relacijama (7.1) i (7.4), koje ćemo napisati u obliku:

$$N = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} - 1} = \frac{1}{e^{\beta\mu} - 1} + \sum_{\vec{p} \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} - 1} = n_0 + n'. \quad (7.32)$$

Zapažamo da  $\mu$  ne može biti pozitivna veličina, jer bi u tom slučaju za neke temperature gornji izraz za  $N$  bio negativan, što nema fizičkog smisla. Ako isti izraz posmatramo kao implicitnu funkciju za  $\mu$ :

$$N(\mu(T), T) = \text{const.},$$

u tom slučaju nalazimo:

$$\frac{d\mu}{dT} = - \frac{\frac{\partial N}{\partial T}}{\frac{\partial N}{\partial \mu}},$$

odnosno:

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{\mu}{T} \frac{\sum_{p \neq 0} \frac{k(\epsilon_p - \mu) \beta^2 e^{\beta(\epsilon_p - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1]^2}}{\sum_{p \neq 0} \frac{\beta e^{\beta(\epsilon_p - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1]^2}}.$$

Prvi član s desne strane gornje jednakosti je negativan, ili je jednak nuli ( $\mu \leq 0$ ), dok je drugi član pozitivan, ali pošto ovaj drugi ima negativan predznak sledi da je  $\frac{d\mu}{dT} \leq 0$ .

b) Formula (7.32) je implicitna jednačina za hemijski potencijal  $\mu$ , tako da nalaženje tražene vrednosti  $T_c$  zahteva prethodno određivanje  $n_0$  i  $n'$ . Prema ovoj formuli vidimo da  $n_0 \rightarrow \infty$  u slučaju kada  $\mu \rightarrow 0$ , tako da sama formula gubi smisao ukoliko se zahteva da uslov  $N = \text{const.}$  bude ispunjen. Zbog toga slučaj  $\mu = 0$  treba da se razmatra sa posebnom pažnjom. Rigorozno razmatranje moguće je jedino u uslovima termodinamičkog limesa  $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  pri  $\frac{V}{N} = \text{const.}$  (uporedi sa zadatkom 6.10). Ovde ćemo se ograničiti na aproksimativna razmatranja čiji su rezultati takođe značajni.

Određimo  $n'$  kao funkciju temperature. U tom cilju iskoristićemo obrazac (7.5) (radi jednostavnosti pretpostavljamo da je  $g=1$ ):

$$\begin{aligned} n' &= \frac{V}{h^3} \int \frac{d^3 p}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1} = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} - 1} \\ &= \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{z^{-1} e^{x^2} - 1} = \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \sum_{n=0}^\infty z^{n+1} e^{-(n+1)x^2} dx \quad (7.33) \\ &= \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^\infty z^n \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 e^{-nx^2} dx = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{3/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} G_{\frac{3}{2}}^+(z), \end{aligned}$$

gde smo uveli oznaku  $z \equiv e^{\beta\mu}$  i iskoristili relaciju:

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-nx^2} dx = \frac{1}{2} \frac{1}{n^{3/2}} \int_0^{\infty} t^{1/2} e^{-t} dt = \frac{1}{2} \frac{1}{n^{3/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \frac{1}{n^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (7.33'')$$

u skladu sa formulom (1.25). Primitimo, pre svega, da u gornjem integralu nije uzeto u obzir stanje sa najnižom energijom  $\epsilon_0=0$  ( $\vec{p}=0$ ) pošto je odgovarajuća gustina stanja (7.6) jednaka nuli za  $\vec{p}=0$ . Zbog toga je, u stvari, izraz za  $N$  u formuli (7.21) i bio napisan u obliku dva sabirka.

Moguće vrednosti argumenta  $z$  u formuli (7.33') pripadaju intervalu  $[0,1]$ . Pošto je funkcija  $G_{3/2}^+$  monotono rastuća sledi da je najveća moguća vrednost  $n'$  određena izrazom:

$$n'_{\max} = \frac{V}{\lambda^3 T} G_{3/2}^+(1) = \frac{V}{\lambda^3 T} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612 \frac{V}{\lambda^3 T} = 2,612 V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad (7.34)$$

koji odgovara nultoj vrednosti hemijskog potencijala ( $z=1$  za  $\mu=0$ , pri konačnim temperaturama). To znači da je maksimalan broj čestica koje se mogu naći u stanjima sa  $\vec{p} \neq 0$  određen izrazom (7.34), iz koga se vidi da ovaj broj *opada* sa smanjenjem temperature pri datim veličinama  $N$  i  $V$ . Kritična vrednost temperature  $T_c$  je ona pri kojoj  $N'_{\max}$  postaje jednako  $N$ :

$$\frac{N}{V} = 2,612 \left(\frac{h^2}{2\pi mkT_c}\right)^{-3/2} = 2,612 \lambda_{T_c}^{-3}. \quad (7.35)$$

Odavde se vidi da u oblasti kritične vrednosti temperature termalna talasna dužina postaje veličina istog reda kao i srednje rastojanje među česticama.

Za idealan gas bozona na temperaturama nižim od  $T_c$  obično se kaže da je degenerisan, a temperatura  $T_c$  se naziva i temperatura degeneracije.

c) Ispod  $T_c$  maksimalan broj čestica u stanjima sa  $\vec{p} \neq 0$  postaje manji od ukupnog broja čestica  $N$ , tako da se preostali broj čestica,  $N - n'_{\max}$ , mora naći u stanju sa najmanjom energijom  $\epsilon_0=0$ . Ova pojava se naziva *Boze-Ajnštajnova kondenzacija*. Na taj način ispod  $T_c$  broj čestica  $n_0 = N - n'$  postaje uporedljiv sa  $N$  (pri  $T \rightarrow 0$ ,  $n_0 \rightarrow N$ ; vidi formulu (7.32)), dok je iznad  $T_c$  praktično zadovoljena nejednakost  $n_0 \ll N$ .

Interesantno je uporediti brojeve  $n$  i  $n'$  ispod  $T_c$ . U tom slučaju ne možemo da se poslužimo formulom (7.32), pošto je prema istoj  $n_0 = \infty$  za  $\mu=0$ , a hemijski potencijal je jednak nuli za svako  $T < T_c$ , jer je  $\mu(T)$  nerastuća negativna funkcija temperature. Međutim, možemo smatrati da je približno  $n' = n'_{\max}$  tako da iz formula (7.34) i (7.35) sledi:

$$n' = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2},$$

a odavde i iz relacije  $n + n_0 = N$  dobijamo:

$$n_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Relaciju (7.34) možemo razmatrati i pri fiksiranoj temperaturi  $T$ , a pri promenljivoj zapremini  $V$ . Tada zapažamo da će postojati neka kritična zapremina (pa prema tome i kritična koncentracija):

$$V_c = N \frac{1}{2,612} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2},$$

takva da će se za  $V < V_c$  takođe pojavljivati Boze-Ajnštajnova kondenzacija.

Boze-Ajnštajnova kondenzacija se naziva i kondenzacija u impulsnom prostoru, zato što pri gore navedenim uslovima znatan broj čestica sistema prelazi u stanje sa određenom vrednošću impulsa ( $\vec{p}=0$ ), tj. »obrazuje novu fazu«. U običnom koordinatnom prostoru »nova faza« ( $\vec{p}=0$ ) i »normalna komponenta« ( $\vec{p}\neq 0$ ) potpuno su pomešane, tako da se u stanju termodinamičke ravnoteže sistema primećuje potpuna prostrana homogenost sistema. Boze-Ajnštajnova kondenzacija često se koristi kao analogija za prelaz tečnog helijuma  $\text{He}^4$  u superfluidno stanje, o čemu čitalac može da sazna više u udžbenicima iz statističke fizike.

7.5. Naći korekciju prvog reda, koja potiče od kvantnih efekata, u jednačini stanja za klasičan idealan gas.

### R e š e n j e

Relacije između pritiska, zapremine i temperature nalazimo na osnovu formula (7.27), (7.28) i (7.29). Pošto se u zadatku pretpostavlja da je u osnovi tačna klasična relacija:

$$pV = NkT$$

i traži se samo prva popravka usled kvantnih efekata, to u stvari znači da se sistem nalazi na dovoljno visokim temperaturama. U tom smislu možemo pretpostaviti da se u slučaju idealnog gasa bozona sistem nalazi iznad kritične temperature  $T_c$  tako da se drugi sabirak u formuli (7.29) sme zanemariti (vidi prethodni zadatak).

Prema tome, polazimo od izraza za termodinamičke potencijale:

$$J = \pm kTV \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 \ln \{ 1 \mp e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \} dp$$

i na osnovu formule (7.18) nalazimo pritisak:

$$p = \mp kT \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 \ln \{ 1 \mp e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \} dp = \mp kT \lambda_T^{-3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 \ln (1 \mp ze^{-x^2}) dx,$$



gde smo izvršili smenu promenljive  $\beta \frac{p^2}{2m} = x^2$  i uveli smo oznaku  $z \equiv e^{\beta\mu}$ . Ako podintegralnu funkciju razvijemo u Tejlorov red oblika:

$$\ln(1 \mp y) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^n y^n}{n}, \quad (y \equiv ze^{-x^2}),$$

a zatim izvršimo integraljenje »član po član« dobićemo:

$$p = kT \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{n+1} z^n}{n^{5/2}} = kT \frac{1}{\lambda_T^3} G_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z), \quad (7.36)$$

gde smo iskoristili relaciju (7.33'').

Na sličan način, pomoću formula (7.27), (7.28) i (7.29), nalazimo:

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{z^{-1} e^{x^2} \mp 1} = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{n-1} z^n}{n^{3/2}} = \frac{V}{\lambda_T^3} G_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z) \quad (7.37)$$

Eliminacijom parametra  $z$  u formulama (7.36) i (7.37) možemo naći relaciju koja povezuje  $p$ ,  $V$  i  $T$ . U tom cilju zgodno je u formuli (7.37) veličinu  $z$  shvatiti kao funkciju od  $\lambda_T^3 \frac{N}{V}$  i naći razvoj  $z$  po novoj promenljivoj, koja je na visokim temperaturama mala veličina (vidi zadatak 7.3). U opštem slučaju to se postiže na sledeći način. Ako je  $y$  funkcija od  $x$ , takva da je:

$$y = f(x) = ax + bx^2 + cx^3 + \dots, \quad (a \neq 0), \quad (7.38)$$

onda se koeficijenti u stepenom redu inverzne funkcije:

$$x = \varphi(y) = Ay + By^2 + Cy^3 + \dots, \quad (7.39)$$

određuju prema formulama:

$$A = \frac{1}{a}, \quad B = -\frac{b}{a^3}, \quad C = \frac{1}{a^5} (2b^2 - ac), \dots, \quad (7.40)$$

koje se dobijaju zamenom izraza (7.39) u formulu (7.38) i izjednačavanjem koeficijenata uz članove istog stepena na levoj i desnoj strani tako dobijene jednakosti.

Primenjujući obrasce (7.40) u slučaju razvoja (7.37) nalazimo:

$$z = e^{\beta\mu} = \frac{N}{V} \lambda_T^3 \mp \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^2 + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left( \frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^3 \mp \dots \quad (7.41)$$

Ako gornji izraz za  $z$  iskoristimo u formuli (7.36) dobićemo:

$$p = \frac{NkT}{V} \left( 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{V} \lambda_T^3 + \dots \right), \quad (7.42)$$

a to je jednačina stanja za idealan gas korigovana usled postojanja kvantnih efekata. Zapažamo da prva korekcija (a i sve ostale) zavisi od odnosa  $\lambda_T^3/(V/N)$ , tj. od odnosa termalne talasne dužine prema srednjem rastojanju među česticama. Ako je

ovaj odnos veoma mala veličina onda su i korekcije usled kvantnih efekata zanemarljive. Treba takođe primetiti da je u slučaju idealnog gasa fermiona pritisak pri jednakim uslovima veći nego u slučaju gasa bozona. Ovo se može tumačiti time što se dva fermiona ne mogu naći u istom stanju, pa prema tome ne mogu imati ni beskonačno bliske položaje. Zbog toga se fermioni efektivno odbijaju, usled čega je i pritisak na zidove suda veći.

7.6. *Odrediti hemijski potencijal idealnog gasa fermiona pri niskim temperaturama i pri velikim gustinama. Rešavanje zadatka početi smenom promenljive  $x^2 \equiv y$  pod integralom u formuli (7.37), a zatim izvršiti parcijalnu integraciju. U tako dobijenom integralu razviti u red funkciju  $y^{3/2}$  u blizini tačke  $\beta\mu \equiv \nu$  i pretpostaviti da se može promeniti redosled operacija sumiranja i integraljenja. Ovo je tzv. Zomerfeldov metod (Sommerfeld).*

### Rešenje

Pri niskim temperaturama i relativno velikim gustinama odnos  $\lambda_T^3/(V/N)$  je veličina znatno veća od jedinice, tako da iz formule (7.37), u integralnom obliku:

$$\frac{N}{V} \lambda_T^3 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{z^{-1} e^{x^2} + 1}, \quad (7.43)$$

zaključujemo da  $z = e^{\beta\mu}$  mora biti veće ili jednako jedinici, odnosno  $\mu$  ne može biti negativno. Imajući ovo u vidu pristupamo rešavanju gornjeg integrala kao što je navedeno u zadatku:

$$\begin{aligned} I &\equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{z^{-1} e^{x^2} + 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{y} dy}{z^{-1} e^y + 1} \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{y^{3/2}}{z^{-1} e^y + 1} \Big|_0^{\infty} + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{y^{3/2} z^{-1} e^y}{(z^{-1} e^y + 1)^2} dy = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{y^{3/2} e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} dy. \end{aligned}$$

Ako funkciju  $f(y) = y^{3/2}$  razvijemo u Tejlorov red u okolini tačke  $\nu$  i zatim izvršimo smenu promenljive  $y - \nu = t$  dobićemo:

$$\begin{aligned} I &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} \left[ \nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} (y - \nu) + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} (y - \nu)^2 + \dots \right] dy \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\nu}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left[ \nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} t + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} t^2 + \dots \right] dt \\ &\equiv \int_{-\nu}^{\infty} \varphi(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(t) dt - \int_{-\infty}^{-\nu} \varphi(t) dt, \end{aligned}$$

gde je:

$$\varphi(t) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left[ v^{3/2} + \frac{3}{2} v^{1/2} t + \frac{3}{8} v^{-1/2} t^2 + \dots \right].$$

Integral u intervalu  $(-\infty, +\infty)$  može se svesti na Rimanovu  $\zeta$  funkciju, dok je integral u intervalu  $(-\infty, -v]$  reda veličine  $e^{-v} = e^{-\mu/kT}$ , tako da se može zanemariti pri  $\mu > 0$  i niskim temperaturama. Na taj način nalazimo:

$$I \approx \frac{3}{4\sqrt{\pi}} \left( I_0 v^{3/2} + \frac{3}{2} I_1 v^{1/2} + \frac{3}{8} I_2 v^{-1/2} + \dots \right), \quad (7.44)$$

gde je:

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} dt.$$

Kada je  $n$  neparno podintegralna funkcija je takođe neparna pa je tada  $I_n = 0$ . Integral  $J_0$  možemo jednostavno odrediti:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} dt = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{e^t + 1} \right) dt = 1.$$

U slučaju kada je  $n$  parno treba prvo da zapazimo da je tačna sledeća relacija:

$$I_n = -2 \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^{\infty} \frac{t^{n-1} dt}{e^{\lambda t} + 1} \right]_{\lambda=1},$$

zatim možemo da izvršimo smenu promenljive  $\lambda t = u$ , tako da dobijamo:

$$I_n = -2 \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \lambda^{-n} \int_0^{\infty} \frac{u^{n-1} du}{e^u + 1} \right) \right]_{\lambda=1} = 2u \int_0^{\infty} \frac{u^{n-1} du}{e^u + 1},$$

a ovakvi integrali su povezani sa Rimanovom  $\xi$  funkcijom pomoću obrasca (7.15').

Prema tome formulu (7.44), odnosno formulu (7.43) možemo konačno pisati u obliku:

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} \lambda_T^3 &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\beta\mu)^{3/2} + \frac{3}{4} \zeta(2) (\beta\mu)^{-1/2} + \dots \right] \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\beta\mu)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-1/2} + \dots \right] \end{aligned} \quad (7.45)$$

Ova relacija predstavlja implicitnu jednačinu za  $\mu$ . Da bismo odredili hemijski potencijal u funkciji temperature prepisimo istu relaciju u obliku:

$$1 = \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-2} + \dots \right] \quad (7.46)$$

gde je  $\mu_0$  konstanta koja ne zavisi od temperature,

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{6 \pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (7.47)$$

Ova konstanta naziva se Fermijeva energija, ili Fermijev nivo, i ima veoma interesantan fizički smisao (vidi sledeći zadatak).

Pretpostavimo da se  $\mu$  može razviti u red po stepenima  $kT/\mu_0 = (\beta\mu_0)^{-1}$ :

$$\mu = \mu_0 [1 + a(\beta\mu_0)^{-1} + b(\beta\mu_0)^{-2} + \dots] \quad (7.48)$$

Odavde sledi da se  $(\mu/\mu_0)^{3/2}$  takođe može razviti u red:

$$\left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} = 1 + A(\beta\mu_0)^{-1} + B(\beta\mu_0)^{-2} + \dots \quad (7.49)$$

Nepoznate koeficijente  $A, B, \dots$  određujemo zamenom izraza (7.48) na levoj strani relacije (7.49) i izjednačavanjem koeficijenata uz iste stepene na levoj i desnoj strani tako čobijene jednakosti. Pri tome koristimo formulu:

$$(1+x)^3 = 1 + \frac{3}{2}x + \frac{3}{2!} \left( \frac{3}{2} - 1 \right) x^2 + \dots,$$

gde je:

$$x = a(\beta\mu_0)^{-1} + b(\beta\mu_0)^{-2} + \dots$$

Tako dobijamo:

$$\left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} = 1 + \frac{3}{2}a(\beta\mu_0)^{-1} + \left( \frac{3}{2}b + \frac{3}{8}a^2 \right) (\beta\mu_0)^{-2} + \dots \quad (7.50)$$

Zamenom formula (7.48) i (7.50) u formulu (7.46) nalazimo sledeću jednakost:

$$1 = \left[ 1 + \frac{3}{2}a(\beta\mu_0)^{-1} + \left( \frac{3}{2}b + \frac{3}{8}a^2 \right) (\beta\mu_0)^{-2} + \dots \right] \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8}(\beta\mu_0)^{-2} + \dots \right]$$

koja će biti zadovoljena samo ako su koeficijenti uz sve članove oblika  $(\beta\mu_0)^{-n}$  na desnoj strani jednaki nuli, odnosno ukoliko je:

$$a = 0, \quad b = -\frac{\pi^2}{12}, \quad \dots$$

Zamenom ovih rezultata u formulu (7.48) konačno dobijamo:

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} (\beta\mu_0)^{-2} + \dots \right]. \quad (7.51)$$

Interesantno je uporediti dobijeni izraz za  $\mu$  sa formulom (7.41) iz koje sledi izraz za  $\mu$  pri visokim temperaturama i malim gustinama, tj. u slučaju kada je  $\lambda_T^3/(V/N) \ll 1$ ,

$$\mu = kT \ln \left[ \frac{\lambda_T^3}{(V/N)} \right] + kT \ln \left[ 1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^3}{(V/N)} + \dots \right]. \quad (7.52)$$

Prema formuli (7.51) zapaža se da je u slučaju niskih temperatura i velikih gustina  $\mu$  pozitivna i konačna veličina, dok je u suprotnom slučaju (formula (7.52))  $\mu$  negativna veličina, pošto je prvi sabirak u odgovarajućoj formuli sigurno negativan (kao logaritam broja manjeg od jedinice), a drugi sabirak je zanemarljiv.

7.7 Ispitati srednje vrednosti brojeva popunjenosti jednočestičnih stanja pri niskim temperaturama u slučaju idealnog gasa od  $N$  Fermijevih čestica: a) bez spina i b) sa spinom  $Sh$ .

### Rešenje

a) Srednje vrednosti brojeva popunjenosti određene su formulom (7.2), gde ćemo pretpostaviti da je  $\varepsilon_f \equiv \varepsilon_p = p^2/2m$ . Pri niskim temperaturama možemo da koristimo formulu (7.51) za hemijski potencijal:

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right],$$

gde je Fermijeva energija  $\mu_0$  određena formulom (7.47). Prema tome, pri veoma niskim temperaturama pretpostavićemo da je:

$$\mu \approx \mu_0.$$

U tom slučaju na osnovu formule (7.2):

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1},$$

nalazimo da pri  $T \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow \infty$ ) postoji sledeća raspodela čestica po nivoima:

$$\bar{n}_p = \begin{cases} 1 & \varepsilon_p < \mu_0 \\ 0 & \varepsilon_p > \mu_0 \end{cases} \quad (7.53)$$

Dobijena raspodela je povezana sa Paulijevim principom, koji zahteva da dva fermiona ne mogu istovremeno da budu u istom kvantnom stanju. Zbog toga u osnovnom stanju sistema fermiona (pri  $T \rightarrow 0$ ) čestice popunjavaju najniža energetska stanja do konačnog nivoa  $\mu_0$ . Drugim rečima,  $\mu_0$  je jednočestični nivo energije ispod koga se nalazi tačno  $N$  nivoa. Ako poslednju rečenicu prihvatimo kao definiciju Fermijevog nivoa tada možemo pomoću formule (7.5), odnosno (7.6), da odredimo relaciju između  $\mu_0$  i  $N$ . Tako nalazimo:

$$\frac{V}{h^3} \int_{\varepsilon_p < \mu_0} d\vec{p} = N,$$

odnosno:

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{h^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{p_F} p^2 \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, dp = 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2m^3} \int_0^{\mu_0} \sqrt{\varepsilon_p} \, d\varepsilon_p \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \mu_0^{3/2}, \quad \left( \frac{p_F^2}{2m} = \mu_0 \right), \end{aligned} \quad (7.54)$$

gde je  $p_F$  vrednost impulsa koji odgovara Fermijevom nivou (u impulsnom prostoru  $p_F$  određuje poluprečnik sfere, tzv. *Fermijeva sfera*, unutar koje se nalaze vektori impulsa svih čestica u osnovnom stanju sistema). Poslednja relacija, (7.54), povezuje veličine  $\mu_0$  i  $N$  na isti način kao i formula (7.47).

b) U slučaju fermiona sa spinom  $sh$  takodje koristimo formulu (7.2) ali sada  $f$  označava kvantno stanje čestice sa određenom energijom i određenom projekcijom spina. Ako energija čestice ne zavisi od projekcije spina onda se u datom energetsom stanju mogu naći  $2s+1$  čestica sa  $2s+1$  različitih projekcijâ spina. Prema tome, srednji broj čestica u stanju sa određenom energijom, odnosno u stanju sa određenim impulsom  $p$  ( $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ ) biće:

$$\bar{n}_p = \frac{2s+1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu_0)} + 1}. \quad (7.55)$$

Ako bismo ponovili kompletno rešavanje zadatka 7.6, s tim što bismo umesto formule (7.37) u integralnom obliku razmatrali formulu:

$$N = \frac{V}{\lambda^3 T} (2s+1) \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^2}{z^{-1} e^{x^2} + 1} dx.$$

dobili bismo isti izraz za hemijski potencijal (7.51) pri niskim temperaturama, jedino što bi u formuli (7.47) umesto  $N$  figurisao odnos  $N/(2s+1)$ :

$$\mu_0 = \frac{k^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{V} \frac{N}{2s+1} \right)^{2/3}. \quad (7.56)$$

Prema tome, na sličan način kao pod a) nalazimo raspodelu čestica u osnovnom stanju sistema ( $T \rightarrow 0$ ):

$$\bar{n}_p = \begin{cases} 2s+1 & \varepsilon_p < \mu_0 \\ 0 & \varepsilon_p > \mu_0 \end{cases}. \quad (7.57)$$

Na osnovu formula (7.47) i (7.54) zapažamo da je Fermijev nivo za čestice sa spinom niži od Fermijevog nivoa čestica bez spina. To je razumljivo, jer ako čestice imaju spin onda se u jednom istom energetsom stanju može naći više čestica sa različitim projekcijama spina; tako su u osnovnom stanju sistema najniži jednočestični nivoi »bolje naseljeni«, usled čega je i poslednji popunjeni nivo niži nego u slučaju sistema fermiona bez spina.

Često se uvodi pojam *Fermijeve temperature*  $T_F$ , koja predstavlja Fermijevu energiju izraženu u Kelvinovim stepenima:

$$kT_F \equiv \mu_0.$$

Na osnovu formule (7.51) zapažamo da veoma niske temperature za idealan gas fermiona predstavljaju one temperature koje zadovoljavaju nejednakost  $T \ll T_F$ . Pri takvim uslovima za gas se kaže da je degenerisan (skoro sve čestice se nalaze u najnižim mogućim stanjima), a  $T_F$  se naziva temperatura degeneracije. Ovi nazivi su slični odgovarajućim nazivima za idealan gas bozona (vidi zadatak 7.4), ali treba imati u vidu da se u okolini temperature  $T_F$  ne dešava neki fazni prelaz, kao u blizini

kritične temperature  $T_C$  u slučaju Boze-Ajnštajnovne kondenzacije. Čitaocu preporučamo za samostalnu vežbu da na osnovu ovog zadatka i zadatka 7.4 pod c) detaljno uporedi osnovna stanja idealnog gasa fermiona i idealnog gasa bozona.

7.8. Pokazati da su toplotni kapacitet  $C_V$  i pritisak  $P$  degenerisanog idealnog Fermijevog gasa linearne funkcije temperature oblika:

$$C_V = aT \text{ i } p = b + cT,$$

gde su  $a$ ,  $b$  i  $c$  konstante, tako da je na apsolutnoj nuli  $C_V = 0$  (u skladu sa trećim principom termodinamike), odnosno  $P \neq 0$  (u skladu sa Paulijevim principom).

### R e š e n j e

Koristeći relaciju  $C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$  i rezultat dokazan u zadatku 7.2 zapažamo da je potrebno pre svega odrediti oblik srednje energije sistema pri niskim temperaturama. U tom cilju polazimo od očigledne formule:

$$\bar{E} = \sum_p \varepsilon_p \bar{n}_p, \quad \left( \varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} \right),$$

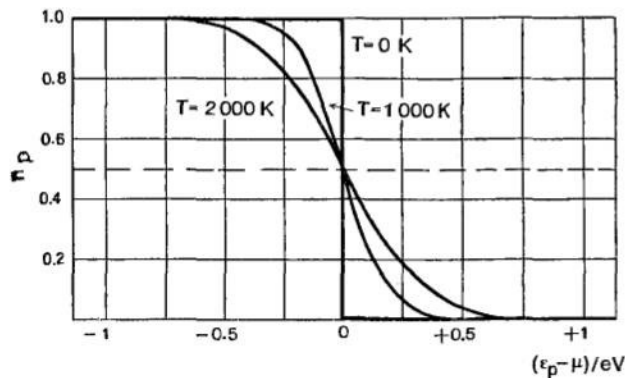
i dalje koristimo formulu (7.2), odnosno obrazac (7.5) (u jednostavnom slučaju  $g=1$ ), tako da dobijamo:

$$\bar{E} = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^{\infty} p^4 \bar{n}_p dp.$$

Ako izvršimo parcijalnu integraciju nalazimo:

$$E = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^{\infty} \frac{p^5}{5} \left( -\frac{\partial \bar{n}_p}{\partial p} \right) dp = \frac{\beta V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^{\infty} \frac{p^6 e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)}}{[e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1]^2} dp, \quad (7.58)$$

pošto  $\bar{n}_p \rightarrow 0$  pri  $p \rightarrow \infty$ , prema formuli (7.2).



Slika 7.1.

Prema prethodnom zadatku funkcija  $\frac{\partial \bar{n}_p}{\partial p}$ , pri  $T \rightarrow 0$ , ima izraziti maksimum za  $\epsilon_p = \mu_0$ , odnosno  $p = p_F$ , što je posledica ponašanja funkcije  $\bar{n}_p$  (vidi formulu (7.53) i sliku 7.1). Zbog toga je drugi integral u relaciji (7.58) najpogodnije rešiti razlaganjem u red funkcije  $f(p) \equiv p^6$  oko vrednosti argumenta  $p_F$ . Celokupan metod rešavanja je potpuno analogan rešenju zadatka 7.6 i zato prepuštamo čitaocu za samostalnu vežbu da verifikuje sledeći rezultat:

$$\bar{E} = \frac{2\pi V}{5mh^3} (2m\mu)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-2} + \dots \right]. \quad (7.59)$$

Ako ovde iskoristimo obrazac za hemijski potencijal (7.51) i formulu (7.47) nalazimo:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} N\mu_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 (\beta\mu_0)^{-2} + \dots \right] \quad (7.60)$$

Toplotni kapacitet  $C_V$  dobijamo neposrednim diferenciranjem prethodne formule:

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk^2 T}{\mu_0} + \dots, \quad (7.61)$$

odakle se jasno vidi da je toplotni kapacitet pri veoma niskim temperaturama (kada se u gornjem izrazu mogu zanemariti članovi reda  $(kT/\mu_0)^2$ ,  $(kT/\mu_0)^3$  itd.) linearna funkcija temperature.

Pritisak idealnog gasa fermiona pri niskim temperaturama nalazimo pomoću rezultata zadatka 7.2:

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$

gde ćemo upotrebiti formulu (7.60) za srednju energiju sistema. Tako dobijamo:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N\mu_0}{V} \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right]. \quad (7.62)$$

Pošto  $\mu_0$  ne zavisi od temperature iz dobijenog izraza za  $p$  vidi se da je pri  $T \rightarrow 0$  pritisak linearna funkcija temperature oblika  $p = b + cT$ . To znači da bi i pri apsolutnoj nuli idealan gas fermiona morao da bude »zadržavan« u datoj zapremini  $V$  fiksiranim spoljašnjim zidovima, jer je  $p \neq 0$  pri  $T = 0$ . Ovo je posledica ponašanja sistema fermiona po Paulijevom principu, po kome samo jedna čestica (ako je  $g=1$ , tj. ako čestice nemaju spina,  $S=0$ ; vidi formulu (7.57)), ili ograničen broj čestica (ako je  $s \neq 0$ ), može da ima impuls jednak nuli. Sve ostale čestice moraju imati impuls različit od nule, što dovodi do konačne vrednosti pritiska pri  $T=0$ .

7.9. Sistem provodnih elektrona u metalu može se u mnogim slučajevima razmatrati kao idealan gas fermiona, tzv. »elektronski gas«. Neka je  $W$  najniža moguća jednočestična energija takvih elektrona i neka je njihov hemijski potencijal  $\mu_0$  pri  $T=0$ , za veličinu  $\varphi$  manji od  $W$  (vidi sliku 7.2). Pri konačnim temperaturama postoji određena verovatnoća da će se neki od elektrona naći u jednočestičnom stanju sa energijom



$\epsilon_p > W$ , tj. srednji broj elektrona  $\bar{n}_p$ , za  $p^2/2m > W$ , je različit od nule, mada znatno manji od jedinice. Takvi elektroni mogu da napuštaju metal, što pri određenim uslovima dovodi do tzv. termoelektronske emisije. Pokazati da je srednji broj elektrona  $n_e$  koji u jedinici vremena »izleće« sa jedinice površine metala određen Ričardson-Dušmanovom formulom (Richardson, Dushman):

$$n_e = AT^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}, \quad A = \text{const.} \quad (7.63)$$

je veličina reda nekoliko elektronvolti.

### R e š e n j e

Postavimo Dekartov koordinatni sistem  $x, y, z$  tako da površina metala leži u ravni  $x, y$ , a da se metal nalazi u delu prostora  $z < 0$ . Tada će metal moći da napuste samo oni elektroni čija je  $z$  projekcija impulsa  $p_z$  veća od  $\sqrt{2mW}$ , bez obzira kolike su projekcije  $p_x$  i  $p_y$ . Prema tome, srednji broj elektrona koji u jedinici vremena »izleće« iz metala određen je formulom:

$$N_e = \frac{2V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} \bar{n}_p \frac{p_z}{m} dp_x dp_y dp_z, \quad (7.64)$$

gde je:

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{\beta \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right)} + 1}, \quad (p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Veličinu  $N_e/V \equiv n_e$  možemo smatrati srednjim brojem elektrona emitovanih sa jedinice površine metala.

Integrale po  $p_x$  i  $p_y$  u formuli (7.64) možemo rešiti ako u impulsnom prostoru  $p_x, p_y, p_z$  uvedemo polarni koordinatni sistem  $\rho, \varphi, p_z$  tako da je  $dp_x dp_y = \rho d\rho d\varphi$  i  $p_x^2 + p_y^2 = \rho^2$ ,

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{2}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} \frac{p_z}{m} \left\{ \int_0^{\infty} 2\pi\rho \frac{d\rho}{e^{\beta \left( \frac{\rho^2 + p_z^2}{2m} \right)} + 1} \right\} dp_z \\ &= \frac{2}{h^3} \int_{\sqrt{2mW}}^{\infty} \left\{ \frac{p_z}{m} \left[ 2\pi mkT \ln [1 + e^{\beta \left( \frac{p_z^2}{2m} - \mu \right)}] \right] \right\} dp_z \\ &= \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_W^{\infty} \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_z - \mu)}] d\epsilon_z, \quad \left( \epsilon_z \equiv \frac{p_z^2}{2m} \right). \end{aligned}$$

Hemijski potencijal  $\mu$  je funkcija temperature. Međutim, Fermijev nivo  $\mu_0$  za elektronski gas je veoma visok, što se može lako proveriti ako se u formuli (7.56), u slučaju  $s = \frac{1}{2}$ , stavi za koncentraciju  $N/V$  veličina reda  $10^{22} \text{cm}^{-3}$  (na primer, za bakar koncentracija "slobodnih" elektrona iznosi  $N/V =$

$= 8,5 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ), a za masu  $m$  veličina  $0,9 \cdot 10^{-27}$  gr. Dobija se da  $\mu_0$  iznosi nekoliko elektronvolti (za bakar  $\mu_0 = 7 \text{eV}$ ), tako da je Fermijeva temperatura  $T_F = \mu_0/kK$  reda veličine  $10^4 K$  (za bakar  $T_F = 8,210^4 K$ ). U tom slučaju pri običnim temperaturama ( $\sim 10^2 K$ ) možemo prema formule (7.51) koristiti aproksimaciju  $\mu \approx \mu_0$ . Drugim rečima, kada se metal nalazi na sobnim temperaturama njegov elektronski gas se *efektivno* ponaša kao da je na apsolutnoj nuli.

Treba primetiti da je u poslednjem integralu u formuli (7.65) najmanja vrednost promenljive  $\varepsilon_x$  jednaka  $W$ , tako da ako koristimo aproksimaciju  $\mu \approx \mu_0$ , onda je najmanja moguća vrednost razlike  $\varepsilon_x - \mu_0$  jednaka  $\varphi$ . Za  $\varphi$  je u zadatku navedeno da iznosi nekoliko  $\text{eV}$ , što znači da je  $\varphi/k$  reda veličine  $10^4 K$ . Prema tome, pri običnim uslovima i pri  $\varepsilon_x > W$  veličinu:

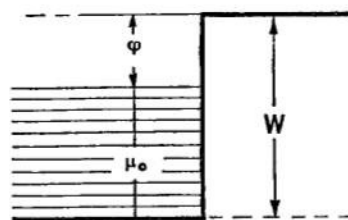
$$e^{-\frac{\varepsilon_x - \mu_0}{kT}},$$

koja se pojavljuje u integralu (7.65), možemo smatrati veoma malom. Koristeći aproksimaciju:

$$\ln \left[ 1 + e^{-\frac{\varepsilon_x - \mu_0}{kT}} \right] \approx e^{-\frac{\varepsilon_x - \mu_0}{kT}}$$

nalazimo:

$$\begin{aligned} n_e &= \frac{4 \pi m k T}{h^3} \int_W^\infty e^{-\frac{\varepsilon_x - \mu_0}{kT}} d\varepsilon_x \\ &= \frac{4 \pi m (kT)^2}{h^3} e^{-\frac{W - \mu_0}{kT}} \\ &= AT^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}, \quad A \equiv \frac{4 \pi m k^2}{h^3}, \end{aligned}$$



Slika 7.2

što je i trebalo pokazati.

Čitaocu prepuštamo za samostalnu vežbu da se uveri da je pri običnim uslovima ( $\varphi \sim \text{eV}$ ,  $T \sim 10^2$ )  $n_e$  zanemarljivo mala veličina, tako da ne postoji mogućnost da će metal „ostati bez slobodnih elektrona“.

7.10. Stanje termodinamičke ravnoteže kristalne rešetke od  $N$  atoma, koja osciluje, približno je ekvivalentno stanju ravnoteže skupa od  $3N$  neinteragujućih kvantnomehaničkih oscilatora. Prema tzv. Debajovoj aproksimaciji (Debye) postoji:

$$dn_\omega = \begin{cases} \frac{qN}{\omega^3} \omega^2 d\omega & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (7.66)$$

oscilatora sa učestanostima između  $\omega$  i  $\omega + d\omega$ . Konstanta  $\omega_D$ , tzv. Debajeva učestanost, određena je uslovom:

$$\int_0^{\omega_D} dn_\omega = 3N.$$

Prihvatajući ovu aproksimaciju odrediti toplotni kapacitet kristalne rešetke pri veoma niskim i pri veoma visokim temperaturama.

## R e š e n j e

Srednja energija jednog kvantnomehaničkog oscilatora sa učestanošću  $\omega$  određena je, prema zadatku 5.16, formulom:

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}. \quad (7.67)$$

Srednju energiju sistema oscilatora nalazimo pomoću obrasca:

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \bar{\varepsilon}(\omega) dn_{\omega} \quad (7.68)$$

Na osnovu toga za toplotni kapacitet dobijamo izraz:

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = k \int_0^{\infty} \frac{\frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}} - \frac{\hbar \omega}{[e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1]^2}}{\left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2} dn_{\omega},$$

a u Debajovoj aproksimaciji nalazimo:

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk \frac{3}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}} - \frac{\hbar \omega}{[e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1]^2}}{\left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2} \omega^2 d\omega \\ &= 3Nk 3 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \end{aligned} \quad (7.69)$$

gde je izvršena smena promenljive  $\frac{\hbar \omega}{kT} = x$  i uvedena je oznaka

$$T_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k}.$$

Veličina  $T_D$  često se naziva Debajeva temperatura.  $T_D$  zavisi, isto kao i  $\omega_D$ , od geometrijskih osobina kristalne rešetke. Za većinu kristala  $T_D$  je reda veličine  $10^2$  K.

Pri niskim temperaturama,  $T \ll T_D$ , možemo smatrati da se u formuli (7.69) pojavljuje integral u granicama  $[0, \infty)$ :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)^2}.$$

Ovaj integral možemo pomoću obrasca (7.15'') svesti na Rimanovu  $\zeta$  funkciju. Ako diferenciramo po  $a$  levu i desnu stranu jednakosti:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{s-1} dx}{e^{ax} - 1} = \frac{\Gamma(s)}{a^s} \zeta(s)$$

dobićemo:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^s e^{ax} dx}{[e^{ax} - 1]^2} = \frac{s \Gamma(s)}{a^{s+1}} \zeta(s).$$

Oдавде, u slučaju  $s=4$  i  $a=1$ , nalazimo:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 4 \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{4}{15} \pi^2,$$

gde smo iskoristili vezu  $4 \Gamma(4) = 4!$ , kao i podatak  $\zeta(4) = \frac{\pi^2}{90}$  iz tablice (7.14).

Prema tome, dobijamo sledeći rezultat za toplotni kapacitete kristalne rešetke pri niskim temperaturama:

$$C_V = 3Nk \frac{4}{5} \pi^4 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (7.70)$$

Pri veoma visokim temperaturama odnos  $\frac{T_D}{T}$  je mala veličina tako da se, u stvari, u formuli (7.69) vrši integracija samo po malim vrednostima  $x$ . U tom slučaju možemo prihvatiti sledeću aproksimaciju:

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^4 \left( 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \right)}{\left( 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots - 1 \right)^2} \approx x^2,$$

a tada prema formuli (7.69) nalazimo:

$$C_V = 3Nk \cdot 3 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 dx = 3Nk. \quad (7.71)$$

Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa klasičnom teoremom o ekviparticipiji energije po stepenima slobode. Zaista, prema zadatku 5.9 svakom oscilatoru treba pridružiti dva »stepena slobode« a svaki stepen slobode sistema doprinosi u srednjem »porciju«  $\frac{1}{2} kT$  ukupnoj energiji sistema. Prema tome, sistem od  $3N$  oscilatora imao bi srednju energiju  $\bar{E} = 3N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} kT = 3NkT$ . Odgovarajući toplotni kapacitet bio bi:

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk,$$

dakle, isto što tvrdi i formula (7.71).

Instruktivno je primetiti da je ovaj zadatak mogao biti formulisan i na jedan drugi način, koji je uobičajen u kvantnoj teoriji čvrstog stanja. Prema formuli (7.67) srednja energija  $\bar{\epsilon}(\omega)$  (ako se izostavi prvi sabirak koji bi imao uticaj samo na osnovno stanje kristalne rešetke) određena je srednjim brojem kvanta energije  $\hbar\omega$ :

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Mada se radi o energiji čitave kristalne rešetke uvodi se pojam *kvazičestice* koja se naziva *fonon* i predstavlja »nosioca« kvanta  $\hbar\omega$ . Poređenjem gornje formule sa formulom (7.1) možemo reći da se fononi ponašaju po Boze-Ajnštajnovoj statistici i da je njihov ukupan broj neodređen ( $\mu=0$ ). Prema tome, zadatak je mogao biti formulisan zahtevom da se odredi toplotni kapacitet sistema fonona pod pretpostavkom da formula (7.66), analogno formuli (7.6), određuje broj kvantnih stanja fonona sa energijom u intervalu  $[\hbar\omega, \hbar(\omega + d\omega)]$ .

7.11. *Sistem fotona predstavlja idealan gas čestica, koje se pokoravaju Boze-Ajnštajnovoj statistici. Ukupan broj fotona je neodređen jer atomi supstance koja okružuje sistem mogu da zrače i apsorbiraju fotone, tako da je hemijski potencijal sistema jednak nuli (vidi uvod u ovo poglavlje Zbirke). Srednji broj fotona je određen uslovima toplotne ravnoteže. Foton ima spin 1  $\hbar$ , ali iz određenih razloga (koji slede iz teorije relativnosti) moguće su samo dve orijentacije spina, odnosno dva pravca polarizacije. Energija  $\epsilon$  i impuls fotona  $\vec{p}$  povezani su relacijama  $\epsilon = \hbar\omega$ ,  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  i  $|\vec{k}| = \omega/c$  gde je  $c$  brzina svetlosti. Odrediti srednji broj fotona  $\bar{N}$  u funkciji srednje energije  $\bar{E}$  i zapremine sistema  $V$ , u stanju toplotne ravnoteže.*

## Rešenje

Prema relaciji (7.1) i na osnovu činjenice da je hemijski potencijal jednak nuli formula:

$$\bar{n}_{\omega} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

određuje srednji broj fotona u stanju sa energijom  $\hbar\omega$  i određenom polarizacijom. Srednji broj fotona u svim stanjima nalazimo pomoću ove formule i obrasca (7.5) u kome treba uzeti  $g=2$  (što odgovara dvema mogućim polarizacijama):

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d^3\vec{p} = \\ &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} p^2 dp \\ &= \frac{8\pi V}{\hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = \frac{8\pi V}{\hbar^3 c^3} (kT)^2 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}, \end{aligned}$$

gde smo iskoristili relaciju  $p = \epsilon/c$  i uveli novu promenljivu  $\epsilon/kT = x$ . Prema formuli (7.15'') i tabeli (7.14) nalazimo vrednost integrala iz prethodne relacije. Tako dobijamo:

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^3 \Gamma(3) \zeta(3) \\ &\approx \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^3 2 \cdot 1,2 \\ &= \frac{19,2 V}{h^3 c^3} (kT)^3.\end{aligned}\quad (7.72)$$

Na sličan način nalazimo ukupnu srednju energiju sistema fotona u stanju toplotne ravnoteže:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^2} \int \bar{n}_{\omega} \epsilon d^3p = \\ &= \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^4 \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} (kT)^4 6 \frac{\pi^4}{90},\end{aligned}\quad (7.73)$$

gde smo opet iskoristili obrazac (7.15'') i tabelu (7.14). Vidimo da je srednja energija po jedinici zapremine  $\bar{E}/V$  proporcionalna četvrtom stepenu temperature. Ovaj rezultat je poznat kao Štefan-Bolcmanov zakon.

Deljenjem izraza sa desnih strana formula (7.72) i (7.73) dobijamo:

$$\frac{\bar{E}}{\bar{N}} = \frac{\pi^4}{36} kT,$$

a pomoću ovog odnosa nalazimo:

$$\bar{N} = \frac{19,2\pi V}{h^3 c^3} \left(\frac{36}{\pi^4}\right)^3 \frac{\bar{E}^3}{\bar{N}^3},$$

odnosno:

$$\bar{N} = \left[ \frac{19,2\pi}{h^3 c^3} \left(\frac{36}{\pi^4}\right) \right]^{1/4} V^{3/4} \bar{E}^{3/4} = \text{const} \cdot V^{1/4} \bar{E}^{3/4},$$

što predstavlja traženu relaciju između srednjeg broja fotona, srednje energije sistema i zapremine  $V$  u kojoj se nalazi sistem.

7.12. a) Odrediti verovatnoću da se u šupljini ispunjenoj ravnotežnim zračenjem nalazi  $n_{\vec{k}}$  fotona sa talasnim vektorom  $\vec{k}$ . b) Naći disperziju  $(\bar{n}_{\vec{k}} - \bar{n}_{\vec{k}})^2$  kao funkciju temperature.

### Rešenje

a) Uslovi ovog zadatka isti su kao i u prethodnom zadatku. I ovde se radi o sistemu fotona u stanju toplotne ravnoteže, jedino je naglašeno da se fotonski gas nalazi u šupljini neke supstance sa kojom je u toplotnoj ravnoteži. Ovakva situacija odgovara tzv. apsolutno crnom telu.

Označimo sa  $\vec{e}_1$  i  $\vec{e}_2$  jedinične vektore koji predstavljaju dve moguće polarizacije fotona. Neka  $n_{\vec{k}', \vec{e}_1}$  predstavlja broj fotona sa talasnim vektorom  $\vec{k}'$  i polarizacijom  $\vec{e}_1$ , a  $n_{\vec{k}', \vec{e}_2}$  neka predstavlja broj fotona sa istim talasnim vektorom ali sa polarizacijom  $\vec{e}_2$ . Energetski nivoi sistema fotona određeni su formulom:

$$E = \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}', \vec{e}} \hbar |\vec{k}'| c = \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}', \vec{e}} \hbar \omega_{k'}, \quad (7.74)$$

gde se sumira po svim mogućim vektorima  $\vec{k}'$  i  $\vec{e}$ .

Statistička suma sistema ima oblik:

$$\Xi = \sum_{n_{\vec{k}', \vec{e}}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}', \vec{e}} \hbar \omega_{k'}},$$

gde se sumira po svim mogućim vrednostima  $0, 1, 2, \dots, \infty$  svake promenljive  $n_{\vec{k}', \vec{e}}$  i gde je uzeto u obzir da je hemijski potencijal  $\mu$  jednak nuli. Na sličan način kao pri rešavanju zadatka 7.1 nalazimo:

$$\Xi = \prod_{\vec{k}', \vec{e}} (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{k'}})^{-1}. \quad (7.76)$$

Pošto je:

$$\sum_{n_{\vec{k}', \vec{e}}} \left\{ \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}', \vec{e}} \hbar \omega_{k'}}}{\Xi} \right\} = 1 \quad (7.77)$$

onda svaki sabirak u prethodnoj sumi možemo tumačiti kao verovatnoću da se sistem fotona nađe u stanju sa određenom ukupnom energijom (7.74) i određenim brojem fotona za svako  $\vec{k}'$  i  $\vec{e}$ . Prema tome, verovatnoća  $W_{jl}$  da se u stanju toplotne ravnoteže nalazi  $j$  fotona sa talasnim vektorom  $\vec{k}$  i polarizacijom  $\vec{e}_1$  i  $l$  fotona sa  $\vec{k}$  i  $\vec{e}_2$  bila bi:

$$W_{jl} = e^{-\beta \hbar \omega_k} e^{-\beta \hbar \omega_k} \sum_{n_{\vec{k}', \vec{e}}}^* \left\{ \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{k}', \vec{e}}^* n_{\vec{k}', \vec{e}} \hbar \omega_{k'}}}{\Xi} \right\},$$

gde smo zvezdicom označili da sumiranja ne uključuju promenljive  $n_{\vec{k}_1, \vec{e}_1}$  i  $n_{\vec{k}_1, \vec{e}_2}$ . Odavde nalazimo:

$$W_{jl} = \frac{e^{-\beta(j+l)\hbar\omega_k}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k})^{-2}}. \quad (7.78)$$

Verovatnoća  $W_{n_{\vec{k}}}$  da se nađe  $n_{\vec{k}}$  fotona sa talasnim vektorom  $\vec{k}$  bez obzira kakva im je polarizacija dobija se sumiranjem verovatnoće  $W_{jl}$  po indeksima  $j$  i  $l$ , koji moraju da zadovoljavaju uslov  $j+l=n_{\vec{k}}$ . Takvih mogućnosti ima  $n_{\vec{k}}+1$  pa tako dobijamo:

$$W_{n_{\vec{k}}} = \frac{(n_{\vec{k}}+1) e^{-\beta n_{\vec{k}} \hbar \omega_k}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_k})^{-2}}. \quad (7.79)$$

Čitaocu prepuštamo za samostalnu vežbu da proveri da ova verovatnoća zadovoljava neophodnu relaciju:

$$\sum_{n_{\vec{k}}=0}^{\infty} W_{n_{\vec{k}}} = 1.$$

b) Da bismo odredili disperziju  $D = \overline{(n_{\vec{k}} - \bar{n}_{\vec{k}})^2} = \bar{n}_{\vec{k}}^2 - \bar{n}_{\vec{k}}^2$  nađimo posebno  $\bar{n}_{\vec{k}}$  i  $\bar{n}_{\vec{k}}^2$ . Obe srednje vrednosti nalazimo po definiciji:

$$\bar{n}_{\vec{k}} = \sum_{n_{\vec{k}}, \vec{e}} n_{\vec{k}} \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{k}', \vec{e}'} n_{\vec{k}', \vec{e}'} \hbar \omega_{\vec{k}'}}}}{\Xi}. \quad (7.80)$$

Primećujemo da se ova formula može zapisati i u obliku:

$$\bar{n}_{\vec{k}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar \omega_k)} \{\ln \Xi\}.$$

Koristeći rezultat (7.76) dalje nalazimo:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\vec{k}} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar \omega_k)} \left\{ \ln \prod_{\vec{k}', \vec{e}'} (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{k}'}})^{-1} \right\} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar \omega_k)} \left\{ - \sum_{\vec{k}', \vec{e}'} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{k}'}}) \right\} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar \omega_k)} \left\{ 2 \sum_{\vec{k}', \vec{e}'} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\vec{k}'}}) \right\}, \end{aligned} \quad (7.81)$$

gde smo iskoristili činjenicu da energija fotona  $\hbar \omega_{\vec{k}'}$ , ne zavisi od polarizacije. Od svih sabiraka u poslednjoj sumi samo jedan zavisi od  $\hbar \omega_k$ , pa na osnovu toga nalazimo:

$$\bar{n}_{\vec{k}} = \frac{2}{e^{\beta \hbar \omega_k} - 1}, \quad (7.82)$$

što je u saglasnosti sa formulom (7.1).



Pošto je srednja vrednost  $\bar{n}_{\vec{k}}$  po definiciji određena formulom:

$$\bar{n}_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}}^2 \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}'} \hbar \omega_{\vec{k}'}}} \Xi}{\Xi}$$

odavde sledi da disperziju možemo pisati u obliku:

$$\begin{aligned} D &= \bar{n}_{\vec{k}'}^2 - \bar{n}_{\vec{k}}^2 \\ &= \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}}^2 \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}'} \hbar \omega_{\vec{k}'}}} \Xi - \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}}^2 \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{k}', \vec{e}} n_{\vec{k}'} \hbar \omega_{\vec{k}'}}} \Xi}{\Xi} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar \omega_{\vec{k}})} \{\bar{n}_{\vec{k}}\}. \end{aligned}$$

Koristeći obrazac (7.82) konačno dobijamo:

$$D = \frac{2 e^{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}}}{(e^{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}} - 1)^2}. \quad (7.83)$$

Zapažamo da na osnovu dobijenih formula (7.82) i (7.83) sledi da relativno odstupanje od srednje vrednosti:

$$\sqrt{\frac{D}{\bar{n}_{\vec{k}}^2}} = \frac{\sqrt{2}}{2} e^{\frac{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}}{2}}$$

može biti veoma veliko. Čitaocu prepuštamo za samostalnu vežbu da razmotri zavisnost ovog odstupanja od učestalosti  $\omega_{\vec{k}}$  i temperature sistema.

## 8. METOD MOLEKULARNOG POLJA I MODEL ČELIJE

Statistička fizika mnogih fizičkih sistema se zasniva na aproksimaciji nezavisnih čestica. Ta aproksimacija se može primeniti kod:

— sistema kod kojih je interakcija između čestica toliko slaba da se može zanemariti (na primer, razređeni gasovi);

— sistema čije se ponašanje može opisati pomoću normalnih oscilacija (na primer atomi kristalne rešetke), tj. preko novouvedenih kvazičestica čija se međusobna interakcija zanemaruje (vidi zadatak 7.10).

Kod većih realnih fizičkih sistema, međutim, interakcija između čestica često bitno uslovljava svojstva sistema. Egzaktno tretiranje sistema sa jakom interakcijom među česticama je veoma složen problem u čijem rešavanju se koriste razne približne metode. Ove metode se najčešće zasnivaju na nekoj varijanti koncepcije *samousaglašenog polja*, tj. na pretpostavci da se interakcija među česticama može adekvatno opisati uzimajući da se svaka pojedinačna čestica nalazi u jednom usrednjenom polju interakcije koje potiče od svih ostalih čestica, pri čemu se karakteristike ovog polja dobijaju odgovarajućim usrednjavanjem kretanja svih čestica. Ovaj statistički prilaz je u raznim granama fizike poznat pod različitim nazivima [*metod molekularnog polja* u teoriji magnetizma, *»jednačine Vlasova«* u fizici plazme, *Hartree-Fockova aproksimacija* (Hartree, Fock) u nuklearnoj fizici itd.]. Dosta često su osobine sistema takve da se pri računanju ovog *samousaglašenog polja* može uzeti u obzir samo interakcija uočene čestice sa izvesnim brojem susednih čestica, tj. posmatrani sistem se u mislima može izdeliti na male podsisteme, tzv. *čelije*. Tako se dolazi do tzv. *modela čelije*, koji se vrlo često primenjuje u statističkoj fizici fluida (i naziva još i *model rešetke*).

U okviru ove glave će biti urađeno nekoliko zadataka iz primene metoda molekularnog polja kod fero- i antifero-magnetika i kod binarnih legura. Biće takođe proilustrovan metod čelije kod nekih problema rastvora i plazme.

Pod *magnetikom* se podrazumeva sistem spinova koji međusobno interaguju i koji su raspoređeni po čvorovima jedne (u opštem slučaju trodimenzionalne) kristalne rešetke. Pretpostavićemo da se spinska interakcija može opisati pomoću uopštenog *Hajzenbergovog modela* (Heisenberg), tj. pomoću hamiltonijana:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\vec{f}, \vec{g}} \left[ J_x(\vec{f}-\vec{g}) S_f^x S_g^x + J_y(\vec{f}-\vec{g}) S_f^y S_g^y + J_z(\vec{f}-\vec{g}) S_f^z S_g^z \right], \quad (8.1)$$

gde su  $\vec{f}$  i  $\vec{g}$  vektori položaja čvorova kristalne rešetke;  $S_{\vec{f}}^x$ ,  $S_{\vec{f}}^y$ ,  $S_{\vec{f}}^z$  su komponente vektora spina  $\vec{S}_{\vec{f}}$  koji se nalazi u čvoru sa vektorom položaja  $\vec{f}$ . Funkcije  $J(\vec{f}-\vec{g})$  predstavljaju tzv. interakciju izmene.

Obično se umesto hamiltonijana (8.1) razmatraju uprošćeni model-hamiltonijani. Najpoznatiji je *Izingov model* (vidi zadatak 5.15) sa interakcijom među najbližim susedima. Kod ovog modela, maksimalne projekcije spinova su  $\frac{1}{2}$ , funkcije  $J_x$  i  $J_y$  su jednake nuli, a funkcija  $J_z$  ima oblik:

$$J_z(\vec{f}-\vec{g}) = \begin{cases} J, & \text{za } |\vec{f}-\vec{g}| = a \\ 0, & \text{za } |\vec{f}-\vec{g}| \neq a, \end{cases} \quad (8.2)$$

gde je  $a$  najmanje rastojanje među čvorovima rešetke.

Često se razmatra i *izotropni Hajzenbergov model*, koji sledi iz opšteg modela (8.1), ako se uzme da je:

$$J_x(\vec{f}-\vec{g}) = J_y(\vec{f}-\vec{g}) = J_z(\vec{f}-\vec{g}) = J(|\vec{f}-\vec{g}|), \quad (8.3)$$

tako da odgovarajući hamiltonijan ima oblik:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\vec{f}, \vec{g}} J(|\vec{f}-\vec{g}|) \vec{S}_{\vec{f}} \cdot \vec{S}_{\vec{g}}. \quad (8.4)$$

Ako se sistem spinova nalazi u spoljnom magnetnom polju  $\vec{H}_0$ , onda se ovim hamiltonijanima dodaje tzv. Zemanov član (Zeeman). U tom slučaju prethodni hamiltonijan dobija nov oblik:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\vec{f}, \vec{g}} J(|\vec{f}-\vec{g}|) \vec{S}_{\vec{f}} \cdot \vec{S}_{\vec{g}} - g_L \mu_B \sum_{\vec{f}} \vec{S}_{\vec{f}} \cdot \vec{H}_0, \quad (8.5)$$

gde je  $g_L$  Landeov (Landé), a  $\mu_B$  Borov magneton (Bohr).

Određivanje termodinamičkog ponašanja sistema koji su predstavljeni navedenim model-hamiltonijanima nalaženjem, u prvom koraku, odgovarajućih statističkih suma predstavlja veoma složen matematički problem, koji nije u potpunosti rešen. Znanat deo naučnih istraživanja u savremenoj statističkoj fizici posvećen je rešavanju ovog problema. Ipak, veliki broj polukvalitativnih podataka o ponašanju sistema se može dobiti u aproksimaciji molekularnog polja. Kao što je već spomenuto, u ovoj aproksimaciji se polje sila, koje deluju na posmatranu česticu i zavise od stanja svih ostalih čestica, zamenjuje nekim srednjim poljem. Kod magnetika, o čemu je ovde reč, ograničavamo se samo na interakcije koje se mogu predstaviti pomoću spinova čestica na jedan od gore navedenih načina, a srednje polje uvodimo sledećim rezonovanjem.

U hamiltonijanu (8.5), koji ćemo najpre prepisati u obliku:

$$\mathcal{H} = -g_L \mu_B \sum_{\vec{f}} \vec{S}_{\vec{f}} \cdot \left[ \vec{H}_0 + \frac{2}{g_L \mu_B} \sum_{\vec{g}} J(|\vec{f}-\vec{g}|) \vec{S}_{\vec{g}} \right], \quad (8.5a)$$

zamenjujemo sve vektore  $\vec{S}_{\vec{g}}$  u sumi po  $\vec{g}$  njihovom srednjom vrednošću  $\vec{S}$ , koja mora biti nezavisna od  $\vec{g}$  zbog translacione simetrije kristalne rešetke. Na taj način dobijamo:

$$\mathcal{H} = -g_L \mu_B \sum_{\vec{f}} \vec{S}_{\vec{f}} \cdot \vec{H}_{eff}, \quad (8.5b)$$

gde je:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_0 + \vec{H}' = \vec{H}_0 + \frac{2}{g_L \mu_B} \sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|) \vec{S}. \quad (8.6)$$

Polje  $\vec{H}'$  je srednje polje koje deluje na svaku česticu i potiče od svih ostalih čestica; to je traženo *molekularno polje*.

U gornjem razmatranju smo, pri izvođenju izraza za  $\vec{H}_{eff}$ , pošli od Hajzenbergovog modela. U slučaju Izingovog modela, hamiltonijan (8.1) prelazi u:

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\vec{f}, \vec{g}} S_{\vec{f}}^z S_{\vec{g}}^z, \quad (8.7)$$

a pošto  $S_{\vec{f}}^z$  i  $S_{\vec{g}}^z$  mogu uzimati samo vrednosti  $\pm \frac{1}{2}$ , jednačina se može prepisati i u obliku:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{\vec{f}, \vec{g}} \mu_{\vec{f}} \mu_{\vec{g}}, \quad (8.7a)$$

gde nove promenljive  $\mu_{\vec{f}}$  i  $\mu_{\vec{g}}$  uzimaju vrednosti  $+1$  odnosno  $-1$ , ukoliko su spinovi u korespondentnim čvorovima  $\vec{f}$  i  $\vec{g}$  orijentisani u pozitivnom odnosno negativnom smeru  $z$ -ose. Sumiranje se vrši samo po parovima najbližih suseda. Aproksimacija molekularnog polja, koja se u ovom slučaju naziva još i *Breg-Viliamsova aproksimacija* (Bragg, Williams), sastoji se u tome da se brojevi parova iste odnosno suprotne orijentacije zamene njihovim srednjim vrednostima (vidi zadatak 8.4.). Ova zamena odgovara pretpostavci da su spinovi pozitivne i negativne orijentacije slučajno raspoređeni po rešetki. U realnim magnetcima, međutim, ova pretpostavka nije ispunjena. Kod feromagnetika, za koje je karakteristično  $J > 0$ , parovi isto orijentisanih spinova imaju manju energiju od parova suprotno orijentisanih spinova, tako da je veća verovatnoća da će dati spin biti okružen spinovima iste orijentacije nego suprotne.

Uvedene aproksimacije su, kao što se vidi, veoma grube ali ipak omogućavaju analizu nekih važnih svojstava realnih sistema, na primer faznih prelaza iz uređenog u neuređeno stanje. Uređenom stanju kod magnetika odgovara postojanje spontane

magnetizacije na temperaturama ispod neke kritične temperature  $T_c$ . Prelaz iz uređenog u neuređeno stanje kod binarnih legura, koje se sastoje od dve vrste atoma,  $A$  i  $B$ , takođe možemo tretirati Breg-Vilijamsovom metodom (vidi zadatak 8.8).

Interakcija između čestica je takođe značajna kod fluida, posebno kod prostih tečnosti i rastvora. Termodinamičke funkcije proste tečnosti, koja se sastoji od identičnih molekula, nalazimo polazeći od statističke sume sistema, koja se za sistem od  $N$  molekula mase  $m$ , pod uslovom da ovi ne poseduju ni vibracione ni rotacione stepene slobode, dobija odgovarajućom modifikacijom relacije (5.2). Rezultat je:

$$Z_N = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{Q_N}{N!}, \quad (8.8)$$

gde je  $Q_N$  konfiguracioni integral, definisan relacijom:

$$Q_N = \int_V \dots \int_V e^{-\frac{U^*}{kT}} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N, \quad (8.9)$$

a  $U^* = U^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  je konfiguraciona energija, koja zavisi od vektora položaja svih molekula i od njihove interakcije. Jednačina (8.8) se često piše i u obliku:

$$Z_N = \left[ \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \frac{V^N}{N!} \right] \frac{Q_N}{V^N} = Z_{tr} \cdot Z^*. \quad (8.8a)$$

pri čemu prvi faktor predstavlja translacioni, a drugi konfiguracioni deo statističke sume. Translaciona i konfiguraciona slobodna energija se, onda, nalaze na osnovu formule (5.3):

$$F_{tr} = -kT \ln Z_{tr}, \quad F^* = -kT \ln Z^*. \quad (8.10)$$

Opisani postupak izračunavanja termodinamičkih funkcija je standardan, ali zahteva tačno poznavanje potencijala interakcije između molekula  $i$ , u slučaju jake interakcije, dovodi do znatnih matematičkih teškoća. Stoga se pri tretiranju fluida uvode razni modeli, među kojima važno mesto zauzima *model ćelije* (ili *model rešetke*). Kao što je već spomenuto na početku ovog izlaganja, uvode se pretpostavke da se ceo fluid može izdeliti na ćelije, da svaki molekul najveći deo vremena provodi u jednoj istoj ćeliji i da se pri računanju interakcije među molekulima uzimaju u obzir samo molekuli unutar iste ćelije. Granice ćelije su pri tom određene potencijalom interakcije među susednim molekulima, a sama ćelija se zamišlja omeđena prigodnom poliedarskom površinom ili sferom iste zapremine. Iako ovaj model na prvi pogled može izgledati neprikladan kod fluida, on ipak daje sasvim zadovoljavajuće rezultate, naročito pri analizi pojava vezanih za mešanje dveju (ili više) komponenti u rastvorima.

Izračunavanje interakcije između čestica unutar jedne ćelije se vrši na razne načine, uvodeći razne modele strukture ćelije. Najjednostavniji je model *fluida tvrdih sfera*, u kome se uvodi pretpostavka da je potencijal interakcije jednak nuli sve dok se molekul nalazi unutar ćelije, a postaje beskonačan čim molekul dospe na granicu ćelije. U fizici jonizovanog gasa se koristi tzv. *Thomas-Fermijev model* (Thomas, Fermi): svaka ćelija sadrži jedno jezgro naelektrisanja  $\tilde{Z}e$  i  $\tilde{Z}$  elektrona,

tako da su ćelije elektroneutralne. Pretpostavlja se: (a) da među ćelijama nema nikakve interakcije, (b) da su ćelije sfernog oblika poluprečnika  $r_0 = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$ , gde je  $n$  broj atomskih jezgara po jedinici zapremine, (c) da se elektroni u ćeliji pokoravaju Fermi-Dirakovoj statistici i (d) da se kreću u električnom polju, koje potiče od jezgra i svih ostalih elektrona (»samousaglašeno polje«) i koje se može okarakterisati potencijalom  $\varphi(r)$ . Zbog pretpostavke o sfernoj simetriji ćelije, koncentracija elektrona na rastojanju  $r$  od jezgra (središta ćelije) je data izrazom:

$$n(r) = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2 dp}{\exp\left(\frac{p^2/2m - e\varphi(r) - \mu}{kT}\right) + 1} \quad (8.11)$$

[upor. relaciju (7.4)]. Potencijal  $\varphi(r)$  se može prikazati kao  $\varphi(r) = \frac{\tilde{Z}_e}{4\pi\epsilon_0 r} + \varphi^*(r)$ , pri čemu prvi sabirak potiče od jezgra a drugi od elektrona; ovaj poslednji je određen Poasonovom jednačinom:

$$\Delta\varphi^* = \frac{e}{\epsilon_0} n(r), \quad (8.12)$$

dok se hemijski potencijal  $\mu$  dobija iz uslova da je ukupan broj elektrona u ćeliji jednak  $\tilde{Z}$ . Dakle:

$$\tilde{Z} = \int_0^{r_0} n(r) \cdot 4\pi r^2 dr. \quad (8.13)$$

Napisane tri jednačine se moraju rešavati simultano (»samousaglašeno«), što je analitički moguće samo u nekim jednostavnijim slučajevima, uz korišćenje odgovarajućih aproksimacija (vidi zadatke 8.13. i 8.14.). U složenijim slučajevima se moraju koristiti numeričke metode.

Za nalaženje termodinamičkih funkcija ovakvog sistema se najpre odredi ukupna energija ćelije. Ova se sastoji od kinetičke i potencijalne energije svih elektrona u ćeliji i izračunava se na osnovu očevodne formule:

$$E = \int_0^{r_0} \xi_k(r) \cdot 4\pi r^2 - \frac{1}{2} e \int_0^{r_0} n(r) \varphi^*(r) \cdot 4\pi r^2 dr - \\ - \int_0^{r_0} n(r) \frac{\tilde{Z} e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (8.14)$$

u kojoj prvi sabirak predstavlja kinetičku energiju svih elektrona ćelije, a ostala dva daju njihovu potencijalnu energiju; drugi sabirak označava potencijalnu energiju interakcije između elektrona (obratiti pažnju na faktor  $\frac{1}{2}$ ), a treći označava energiju

interakcije elektrona sa jezgrom. U gornjoj formuli je  $\xi_k(r)$  gustina kinetičke energije, za koju možemo, u skladu sa (8.11), pisati:

$$\xi_k(r) = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2}{2m} \frac{p^2 dp}{\exp\left(\frac{p^2/2m - e\varphi(r) - \xi}{kT}\right) + 1}. \quad (8.15)$$

Za unutrašnju energiju jonizovanog gasa u ovom modelu pišemo:

$$U = \left(\frac{3}{2} n k T + n E\right) V,$$

gde prvi sabirak predstavlja kinetičku energiju translacije (termalnog kretanja čelije kao celine). Zatim primenjujemo poznatu termodinamičku relaciju:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)\right]_V,$$

iz koje se integracijom dobija slobodna energija sistema, posle čega nalaženje ostalih termodinamičkih funkcija ide standardnim putem.

8.1. Čestica sa spinom  $S$  u spoljnom magnetnom polju  $H_0$  ima spinske nivoe energije  $E_M = -g_L \mu_B H_0 M$ , gde je  $M = -S, -S+1, \dots, +S$ . Pokazati da je statistička suma ove čestice data izrazom:

$$Z = \frac{Sh(2S+1)z}{Shz}, \quad \left(z = \frac{g_L \mu_B H_0}{2kT}\right),$$

i na osnovu tog rezultata naći srednji magnetni moment  $\bar{\mu}$  čestice.

### Rešenje

Statističku sumu nalazimo direktno preko sume po svim energetskim nivoima [vidi formulu (5.5)]:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{M=-S}^{+S} e^{2zM} = (e^{2z})^{-S} \sum_{l=0}^{2S} (e^{2z})^l = \frac{(e^{2z})^{2S+1} - 1}{(e^{2z})^S (e^{2z} - 1)} = \\ &= \frac{e^{(2S+1)z} - e^{-(2S+1)z}}{e^z - e^{-z}} = \frac{sh(2S+1)z}{Shz}. \end{aligned}$$

Srednji magnetni moment je na osnovu ovoga lako izračunati, jer je:

$$\bar{\mu} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial H_0} = g_L \mu_B S B_S(z), \quad (8.16)$$

gde je uvedena tzv. *Briluenova funkcija* (Brillouin):

$$B_S(z) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} [(2S+1)z] - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} z. \quad (8.17)$$

Pri visokim temperaturama je  $z \ll 1$  i ova se funkcija može aproksimirati izrazom  $\frac{2}{3}(S+1)z$ , tako da za srednji magnetni moment dobija:

$$\bar{\mu} \approx \frac{S(S+1)g_L^2 \mu_B^2}{3kT} H_0.$$

8.2. Naći izraz za magnetizaciju  $\bar{M}$  izotropnog feromagnetika sa spinom  $S = \frac{1}{2}$  koji se nalazi u spoljnom magnetnom polju  $H_0$ , koristeći aproksimaciju molekularnog polja. Pokazati da u ovoj aproksimaciji postoji tačka prelaza  $T = T_c$  [tzv. Kirijeva tačka (Curie)], takva da je:

$$\lim_{H_0 \rightarrow 0} \bar{M} \begin{cases} = 0, & T > T_c \\ \neq 0, & T < T_c \end{cases}.$$

Naći izraz za  $T_c$  u aproksimaciji molekularnog polja.

### R e š e n j e

U aproksimaciji molekularnog polja možemo za hamiltonijan sistema spinova u spoljnom magnetnom polju, u skladu sa jednačinom (8.5 b), pisati:

$$\mathcal{H} = -\vec{M} \cdot \vec{H}_{eff},$$

gde je  $\vec{H}_{eff}$  dato jednačinom (8.6), a  $\vec{M}$  je određeno izrazom:

$$\vec{M} = g_L \mu_B \sum_{\vec{g}} \vec{S}_{\vec{g}}.$$

Pošto je sistem izotropan, vektori  $\vec{S}$  i  $\vec{H}$  moraju očevidno biti kolinearni. Označimo  $|\vec{S}|$  sa  $\bar{S}$ , i izrazimo pomoću ove veličine srednju vrednost magnetizacije sistema od  $N$  spinova relacijom:

$$\bar{M} = g_L \mu_B N \bar{S} = N \bar{\mu},$$

koja se opravdava okolnošću da se u aproksimaciji molekularnog polja sistem interagujućih spinova zamenjuje ekvivalentnim sistemom nezavisnih spinova u spoljašnjem polju  $H_{eff}$ . Koristeći rezultate prethodnog zadatka, za srednju vrednost magnetnog momenta jedne čestice spina  $S = \frac{1}{2}$  u prisustvu spoljnog magnetnog polja  $H_{eff}$  dobijamo:

$$\bar{\mu} = g_L \mu_B \frac{1}{2} B_{\frac{1}{2}} \left( \frac{g_L \mu_B H_{eff}}{2kT} \right), \quad (8.18)$$



gde se ponovo pojavila Brilluena funkcija  $B_{\frac{1}{2}}$  definisana relacijom (8.17). Iz napisane jednačine dalje nalazimo:

$$\bar{M} = N \bar{\mu} = \frac{N}{2} g_L \mu_B \operatorname{th} \left[ \frac{g_L \mu_B}{2kT} (H_0 + q \bar{M}) \right], \quad (8.19)$$

gde smo uveli oznaku:

$$q = \frac{2 \sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|)}{N (g_L \mu_B)^2}. \quad (8.20)$$

Ovim je magnetizacija sistema određena. Da bismo našli Kirijevu tačku, treba u jednačinu (8.19) staviti  $H_0=0$ . Uz neznatne transformacije se dobija:

$$x = \operatorname{th} \left[ \frac{\sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|)}{2kT} x \right], \quad x = \frac{\bar{M}}{M_0}, \quad (8.21)$$

gde je  $M_0 = \frac{1}{2} N g_L \mu_B$  magnetizacija na apsolutnoj nuli. Jednačina (8.21) ima uvek rešenje  $x=0$ , koje odgovara  $\bar{M}=0$ . Grafičkim putem se možemo lako ubediti da ta jednačina može imati, pod određenim uslovima, još jedno rešenje  $x \neq 0$  (ono odgovara stanju sa  $\bar{M} \neq 0$  pri  $H_0=0$ ). Funkcija  $y = \operatorname{th}(ax)$  je za  $x > 0$  monotonu rastuću, konveksnu i za  $x=0$  ima nagib  $y'_{x=0} = a$ . Prema tome, za  $a > 1$ , linije  $y = \operatorname{th}(ax)$  i  $y = x$  se seku još u jednoj tački osim  $x=0$ . Pošto je ovde:

$$a = \frac{1}{2kT} \sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|),$$

zaključujemo da će pri  $a < 1$ , tj.  $kT > \frac{1}{2} \sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|)$ , jednačina (8.21) imati samo

jedno rešenje  $x=0$  ( $\lim_{H_0 \rightarrow 0} \bar{M} = 0$ ), dok će se pri  $a > 1$ , tj.  $kT < \frac{1}{2} \sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|)$  pojaviti još jedno rešenje  $x \neq 0$  ( $\lim_{H_0 \rightarrow 0} \bar{M} \neq 0$ ). Prema tome, Kirijeva tačka je određena uslovom:

$$kT_c = \frac{1}{2} \sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|) \quad (8.22)$$

Napomenimo da ako je  $\lim_{H_0 \rightarrow 0} \bar{M} \neq 0$  kažemo da materijal poseduje *spontanu* magnetizaciju.

8.3. Koristeći aproksimaciju molekularnog polja, diskutovati ponašanje spontane magnetizacije izotropnog Hajzenbergovog feromagnetika a) u blizini kritične temperature  $T_c$  i b) u oblasti niskih temperatura. Izračunati susceptibilitet  $\chi = \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{M}}{\partial H_0}$  ovog feromagnetika na vrlo visokim temperaturama.

### Rešenja

Prema rezultatima prethodnog zadatka, spontana magnetizacija je određena jednačinom (8.21), koju na osnovu (8.22) prepisujemo kao:

$$\frac{\bar{M}}{M_0} = \text{th} \left( \frac{T_C}{T} \frac{\bar{M}}{M_0} \right). \quad (8.21a)$$

a) U blizini kritične temperature, pri  $T \lesssim T_c$ , argument hiperboličkog tangensa je u ovoj jednačini mali, tako da se razvijanjem u red spomenute funkcije i zadržavanjem samo prva dva člana razvoja, dobija:

$$\frac{\bar{M}}{M_0} = \frac{T_C}{T} \frac{\bar{M}}{M_0} - \frac{T_C^3}{T^3} \frac{\bar{M}^3}{M_0^3} + \dots \quad (8.21b)$$

Koristeći činjenicu da ovo važi u oblasti gde je  $\frac{T_C}{T} \approx 1$ , imamo dalje:

$$\bar{M} = M_0 \left( \frac{T_C - T}{T_C} \right)^{1/2} \equiv M_0 (-\epsilon)^{1/2} \quad \left( \epsilon \equiv \frac{T - T_C}{T_C} \right). \quad (8.23)$$

Ovaj rezultat kvalitativno tačno opisuje »iščezavanje« spontane magnetizacije kad  $T \rightarrow T_c - 0$ , ali je u kvantitativnom neslaganju sa preciznijim izračunavanjima i sa eksperimentalnim nalazima, prema kojima se u blizini Kirijeve tačke  $\frac{\bar{M}}{M_0}$

ponaša kao  $(-\epsilon)^\beta$ , gde je  $\beta \approx \frac{1}{3}$ .

b) Pri  $T \rightarrow 0$ , očekujemo da  $\bar{M} \rightarrow M_0$ . Primenjujući aproksimativnu formulu  $\text{th } x \approx 1 - 2e^{-2x}$ , koja važi za velike vrednosti argumenta hiperboličkog tangensa, iz (8.21a) nalazimo:

$$\bar{M} = M_0 \left[ 1 - 2 \exp \left( -\frac{T_C}{T} \right) \right]. \quad (8.24)$$

I ovaj eksponencijalni zakon nije u skladu sa eksperimentalnim rezultatima, koji pokazuju da se razlika  $M_0 - \bar{M}$  u oblasti vrlo niskih temperatura ponaša kao  $T^{3/2}$ .

Pri temperaturama većim od kritične ( $T \gg T_c$ ) nema spontane magnetizacije. Da bismo izračunali susceptibilnost, koristimo rezultat (8.19) zadatka 8.2. Pri  $T \gg T_c$  možemo primeniti razvijanje u red i tako dobiti:

$$\frac{\bar{M}}{M_0} = \frac{g_L \mu_B H_0}{2kT} + \frac{T_C}{T} \frac{\bar{M}}{M_0},$$

odnosno:

$$\frac{\bar{M}}{M_0} = \frac{g_L \mu_B}{2k(T - T_C)} H_0,$$

odakle za susceptibilnost po spinu nalazimo tzv. *Kiri-Vajsov zakon* (Curie, Weiss):

$$\chi = \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{M}}{\partial H_0} = \frac{\left(\frac{1}{2} g_L \mu_B\right)^2}{k(T - T_C)}. \quad (8.25)$$

8.4. *Izingov feromagnetik se sastoji od  $N$  čestica sa spinom  $S = \frac{1}{2}$ . Označimo sa  $N_+$  i  $N_-$  respektivno broj spinova sa  $S_z = +\frac{1}{2}$  i  $S_z = -\frac{1}{2}$ . Pretpostavimo da*

*su ovi spinovi slučajno raspoređeni po rešetki i definišimo parametar uređenosti  $R = (N_+ - N_-) / N$ . Uvedimo takođe i koordinacioni broj  $q$ , tj. broj najbližih šuseda po spinu. Pokazati da su entropija i unutrašnja energija posmatranog feromagnetika date izrazima:*

$$S = -kN \left[ \frac{1}{2} (1+R) \ln \frac{1}{2} (1+R) + \frac{1}{2} (1-R) \ln \frac{1}{2} (1-R) \right],$$

$$U = -\frac{1}{4} q J N R^2.$$

*Minimizirati slobodnu energiju sistema u odnosu na  $R$  i naći ravnotežnu vrednost ovog parametra.*

### Rešenje

Ako pretpostavimo da su »+« i »-« spinovi orijentisani potpuno slučajno (tzv. Breg-Viliamsova aproksimacija), verovatnoća da od ukupno  $N$  spinova bude  $N_+$  »+« orijentisanih i  $N_-$  »-« orijentisanih iznosi:

$$W = \frac{N!}{N_+! N_-!}.$$

Odavde za entropiju nalazimo:

$$S = k \ln W = k (\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!) \approx$$

$$\approx k (N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-),$$

gde smo u drugoj jednakosti iskoristili Stirlingovu formulu (1.21). Uvođenjem parametra uređenosti nalazimo:

$$S = -kN \left[ \frac{1}{2} (1+R) \ln \frac{1}{2} (1+R) + \frac{1}{2} (1-R) \ln \frac{1}{2} (1-R) \right], \quad (8.26)$$

kao što je i trebalo dokazati. Unutrašnju energiju nalazimo polazeći od hamiltonijana (8.7 a), na osnovu koga vidimo da će biti:

$$U = -\frac{1}{2} J (Q_{++} + Q_{--} - Q_{+-}),$$

gde su sa  $Q_{++}$  i  $Q_{--}$  označeni brojevi parova najbližih suseda sa oba spina orijentisana respektivno u smeru pozitivne i negativne Z-ose, dok  $Q_{+-}$  označava broj parova suprotno orijentisanih spinova. U Breg-Vilijamsovoj aproksimaciji brojeve  $Q_{++}$ ,  $Q_{--}$  i  $Q_{+-}$  zamenjujemo njihovim srednjim vrednostima, tako da pišemo:

$$U = -\frac{1}{2} J (\bar{Q}_{++} + \bar{Q}_{--} - \bar{Q}_{+-}). \quad (8.27)$$

Ovde je:

$$\bar{Q}_{++} = \frac{1}{2} q N_+ p_+ = \frac{1}{2} q \frac{N_+^2}{N},$$

gde je  $p_+ = \frac{N_+}{N}$  verovatnoća »+« orijentacije za jedan spin, i slično:

$$\bar{Q}_{--} = \frac{1}{2} q N_- p_- = \frac{1}{2} q \frac{N_-^2}{N},$$

$$\bar{Q}_{+-} = \frac{1}{2} q N_+ p_- + \frac{1}{2} q N_- p_+ = q \frac{N_+ N_-}{N}.$$

Uvrstimo ove izraze u (8.27) i uvedimo parametar uređenosti  $R$ . Nakon sređivanja dobijamo:

$$U = -\frac{1}{4} q J N R^2, \quad (8.28)$$

kao što je trebalo dokazati.

Na osnovu poznavanja entropije i unutrašnje energije, lako nalazimo slobodnu energiju  $F = U - TS$ . Imamo:

$$F = -\frac{1}{4} q J N R^2 + N k T \left[ \frac{1}{2} (1+R) \ln \frac{1}{2} (1+R) + \frac{1}{2} (1-R) \ln \frac{1}{2} (1-R) \right]. \quad (8.29)$$

Iz uslova  $\frac{\partial F}{\partial R} = 0$  sledi  $\ln \frac{1+R}{1-R} = \frac{qJ}{kT} R$ , tako da se za određivanje ravnotežne vrednosti parametra uređenosti dobija jednačina:

$$R = \text{th} \left( \frac{qJ}{2kT} R \right). \quad (8.30)$$

Uzimajući u obzir da u Izingovom modelu sa interakcijom samo među najbližim susedima važi  $qJ = \sum_{\vec{g}} J(|\vec{g}|)$  i da je parametar uređenosti direktno srazmeran magnetizaciji  $\bar{M}$ , možemo zaključiti da smo na ovaj način ponovo dobili rezultat (8.21) zadatka 8.2. Ranije smo taj rezultat dobili koristeći aproksimaciju molekularnog bolja za Hajzenbergov model.

8.5. Izračunati toplotni kapacitet Izingovog feromagnetika u aproksimaciji molekularnog polja. Na osnovu dobijenog rezultata: a) naći skok toplotnog kapaciteta pri  $T=T_c$ , i b) razmotriti ponašanje toplotnog kapaciteta pri veoma niskim temperaturama.

### Rešenje

Toplotni kapacitet nalazimo polazeći od izraza za unutrašnju energiju (8.28), nađenog u prethodnom zadatku:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{2} q J N R \frac{\partial R}{\partial T}.$$

Vodeći računa da parametar uređenosti  $R$  zadovoljava jednačinu (8.30), koja se može prepisati i u obliku:

$$R = \text{th} \left( \frac{qJ}{2kT} R \right) = \text{th} \left( \frac{T_c}{T} R \right),$$

jer za Izingov model važi:

$$T_c = \frac{qJ}{2k} = \frac{1}{2k} \sum_{\vec{r}} J(|\vec{g}|),$$

zaključujemo da je:

$$\frac{\partial R}{\partial T} = -\frac{RT_c}{T^2} \left( \text{ch}^2 \frac{RT_c}{T} - \frac{T_c}{T} \right)^{-1},$$

tako da za zavisnost toplotnog kapaciteta od temperature dobijamo parametarske jednačine:

$$C = \frac{Nkr^2}{\text{ch}^2 r - r \text{cth} r}, \quad r \text{cth} r = \frac{T_c}{T}, \quad (8.31)$$

gde je  $r = R \frac{T_c}{T}$ .

a) Da bismo našli skok toplotnog kapaciteta u okolini  $T_c$ , zapazimo najpre da  $r \rightarrow 0$  pri  $T \rightarrow T_c$  (jer  $R \rightarrow 0$ ). Razvijanjem u red jednačine (8.31)  $C \rightarrow \frac{3}{2} Nk$ . Iznad  $T_c$  je  $U=0$  (jer je  $R=0$  za  $T > T_c$ ), tako da je i  $C=0$ .

Skok toplotnog kapaciteta u tački  $T=T_c$  je, prema tome,  $\frac{3}{2} Nk$ .

b) Ako je  $T \ll T_c$ , iz druge od jednačina (8.31) sledi  $r \approx \frac{T_c}{T}$ , tako da prva od ovih jednačina onda daje:

$$C \approx 4Nk \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 e^{-2\frac{T_c}{T}}.$$

8.6. Kod antiferomagnetnih kristala interakcija izmene dovodi do antiparalelne orijentacije najbližih suseda ( $J < 0$ ). Posmatrati antiferomagnetik koji se sastoji iz dve podrešetke, pri čemu spinovi koji pripadaju jednoj podrešetki imaju tendenciju paralelne orijentacije i svaki spin je okružen suprotno orijentisanim najbližim susedima koji pripadaju drugoj podrešetki (vidi sliku 8.1). Posmatrati slučaj  $S = \frac{1}{2}$  i koristiti aproksimaciju molekularnog polja pa tako naći temperaturu ispod koje obe podrešetke ispoljavaju spontanu magnetizaciju.

### Rešenje

Pošto postoje dve podrešetke, hamiltonijan sistema pišemo u obliku:

$$\mathcal{H} = -g_L \mu_B \sum_{\vec{f}_1} \vec{S}_{\vec{f}_1} \cdot \left[ \vec{H}_0 + \frac{2}{g_L \mu_B} \sum_{\vec{g}_1} J(|\vec{f}_1 - \vec{g}_1|) \vec{S}_{\vec{g}_1} + \frac{2}{g_L \mu_B} \sum_{\vec{g}_2} J(|\vec{f}_1 - \vec{g}_2|) \vec{S}_{\vec{g}_2} \right] - g_L \mu_B \sum_{\vec{f}_2} \left\{ \vec{S}_{\vec{f}_2} \cdot \left[ \vec{H}_0 + \frac{2}{g_L \mu_B} \sum_{\vec{g}_1} J(|\vec{f}_2 - \vec{g}_1|) \vec{S}_{\vec{g}_1} + \frac{2}{g_L \mu_B} \sum_{\vec{g}_2} J(|\vec{f}_2 - \vec{g}_2|) \vec{S}_{\vec{g}_2} \right] \right\}, \quad (8.32)$$

gde  $\vec{f}_1, \vec{g}_1$ , odnosno  $\vec{f}_2, \vec{g}_2$ , označavaju vektore položaja čvorova prve i druge podrešetke respektivno. U aproksimaciji molekularnog polja se  $\vec{S}_{\vec{g}_1}$  i  $\vec{S}_{\vec{g}_2}$  zamenjuju njihovim srednjim vrednostima  $\vec{S}_1$  i  $\vec{S}_2$  (koje se međusobno razlikuju!), tako da se za hamiltonijan sistema nalazi:

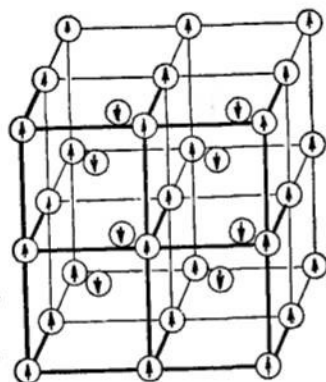
$$\mathcal{H} = -(\vec{M}_1 \cdot \vec{H}_{eff}^{(1)}) - (\vec{M}_2 \cdot \vec{H}_{eff}^{(2)}), \quad (8.33)$$

Ovde su  $\vec{M}_i = g_L \mu_B \sum_{\vec{f}_i} \vec{S}_{\vec{f}_i}$ , a efektivna polja su definisana na sledeći način:

$$\begin{aligned} \vec{H}_{eff}^{(1)} &= \vec{H} - q_1 \vec{M}_1 - q_2 \vec{M}_2, \\ \vec{H}_{eff}^{(2)} &= \vec{H} - q_2 \vec{M}_1 - q_1 \vec{M}_2, \end{aligned} \quad (8.34)$$

pri čemu je  $\vec{M}_i = \frac{1}{2} N g_L \mu_B \vec{S}_i$ , a faktor  $\frac{1}{2}$  se javlja usled toga što je  $N$  spinova podeljeno na dve podrešetke. Veličine  $q_1$  i  $q_2$  su definisane relacijama:

$$\begin{aligned} q_1 &= 2 \frac{\sum_{\vec{g}_1} J(|\vec{f}_1 - \vec{g}_1|)}{N (g_L \mu_B)^2} = 2 \frac{\sum_{\vec{g}_2} J(|\vec{f}_2 - \vec{g}_2|)}{N (g_L \mu_B)^2}, \\ q_2 &= 2 \frac{\sum_{\vec{g}_1} J(|\vec{f}_2 - \vec{g}_1|)}{N (g_L \mu_B)^2} = 2 \frac{\sum_{\vec{g}_2} J(|\vec{f}_1 - \vec{g}_2|)}{N (g_L \mu_B)^2}, \end{aligned} \quad (8.35)$$



Sl. 8.1

u kojima figurišu apsolutne vrednosti interakcije izmene, pošto je ova kod anti-feromagnetika negativna. Pomoću hamiltonijana (8.33), u kome su podrešetke razdvojene, možemo izračunati srednje vrednosti projekcija vektora  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  na pravce vektora  $\vec{H}_{eff}^{(1)}$  i  $\vec{H}_{eff}^{(2)}$ , respektivno. Označimo ove projekcije sa  $M_1$  i  $M_2$ . Rezultat je (uporedi sa zadatkom 8.2):

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{4} N g_L \mu_B \operatorname{th} \left( \frac{1}{2kT} g_L \mu_B H_{eff}^{(1)} \right), \\ M_2 &= \frac{1}{4} N g_L \mu_B \operatorname{th} \left( \frac{1}{2kT} g_L \mu_B H_{eff}^{(2)} \right). \end{aligned} \quad (8.36)$$

Da bismo našli temperaturu  $T_N$  ispod koje obe rešetke ispoljavaju spontanu magnetizaciju [tzv. *Neelova temperatura* (Néel)], treba u dobijenim formulama staviti da je spoljno polje jednako nuli,  $H=0$ . Tada su vektori  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  antiparalelni, a prethodne formule dobijaju nov oblik:

$$\begin{aligned} M_1 &= -\frac{1}{4} N g_L \mu_B \operatorname{th} \left[ \frac{1}{2kT} g_L \mu_B (q_1 M_1 + q_2 M_2) \right], \\ M_2 &= -\frac{1}{4} N g_L \mu_B \operatorname{th} \left[ \frac{1}{2kT} g_L \mu_B (q_2 M_1 + q_1 M_2) \right]. \end{aligned} \quad (8.37)$$

U blizini temperature  $T_N$ , spontane magnetizacije obe podrešetke su male veličine, tako da je opravdano desne strane napisanih jednačina razložiti u redove i pisati:

$$\begin{aligned} M_1 &= -\frac{\theta}{qT} (q_1 M_1 + q_2 M_2) + \gamma (q_1 M_1 + q_2 M_2)^3 + \dots, \\ M_2 &= -\frac{\theta}{qT} (q_2 M_1 + q_1 M_2) + \gamma (q_2 M_1 + q_1 M_2)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (8.38)$$

gde je  $\gamma$  pozitivna konstanta [uporedi sa formulom (8.21 b)], a  $\theta$  je određeno izrazom:

$$\theta = \frac{qN(q_L \mu_B)^2}{8k}, \quad q = q_1 + q_2. \quad (8.39)$$

Projekcije  $M_1$  i  $M_2$  su suprotnog znaka, tako da u jednačine (8.38) možemo staviti  $M' = M_1 = -M_2$ . Zanemarujući članove višeg reda, dobijamo:

$$M' \left\{ 1 + \frac{\theta}{qT} (q_1 - q_2) \right\} = \gamma (q_1 - q_2)^3 M'^3.$$

Ako je  $q_1 > q_2$ , onda ova jednačina ima rešenje  $M' \neq 0$  za svako  $T$ , što je suprotno polaznoj pretpostavci da magnetizacija iščezava iznad neke temperature  $T_N$ . U slučaju  $q_2 > q_1$  ista jednačina ima realna rešenja  $M' \neq 0$  samo pri temperaturama koje zadovoljavaju nejednakost:

$$T < \frac{\theta (q_2 - q_1)}{q}.$$

Prema tome, Neelova temperatura će biti data izrazom:

$$T_N = \frac{\theta(q_2 - q_1)}{q}. \quad (8.40)$$

Razmatranjem formula (8.35) zaključujemo da će spomenuti uslov  $q_2 > q_1$  biti zadovoljan, ako je interakcija izmene čestice sa susednim česticama suprotne podrešetke u celini jača od interakcije izmene sa česticama iste podrešetke.

8.7. Kod antiferomagnetika sa dve podrešetke, razmotrenog u prethodnom zadatku, naći perpendikularnu i paralelnu magnetnu susceptibilnost  $\chi_{\perp}$  i  $\chi_{\parallel}$  u slučaju slabog spoljnog polja perpendikularnog odnosno paralelnog pravcu magnetizacije podrešetki, pri temperaturama nižim od Neelove temperature.

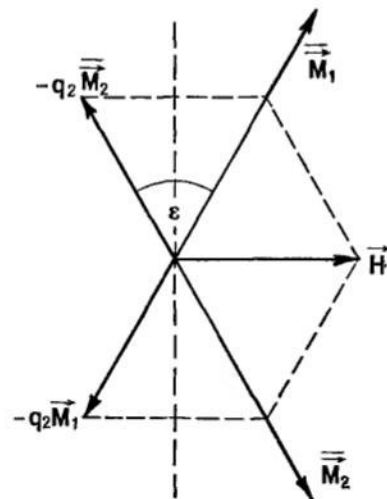
### Rešenje

Neka je u odsustvu spoljnog magnetnog polja  $\vec{M}_{10} = -\vec{M}_{20} = \vec{m}$ , gde smo sa  $\vec{M}_{10}$  i  $\vec{M}_{20}$  označili magnetizacije podrešetki.

Posmatrajmo prvo slučaj  $\vec{H} \perp \vec{m}$ . Efektivna polja  $\vec{H}_{eff}^{(1)}$  i  $\vec{H}_{eff}^{(2)}$  su data jednačinama (8.34) zadatka 8.6. Da bismo našli odgovarajuću susceptibilnost, treba da najpre nađemo magnetizaciju u prisustvu spoljnog polja, koje je, po zadatku, slabo. Kako je  $\vec{H} \perp \vec{m}$ , vektori  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  neće biti više strogo suprotnog smera. Označimo sa  $\epsilon$  ugao između  $\vec{M}_1$  i  $-\vec{M}_2$ , pri čemu očekujemo da bude  $\epsilon \ll 1$ , pošto je spoljašnje polje slabo. Efektivna polja  $\vec{H}_{eff}^{(i)}$  će biti paralelna sa  $\vec{M}_i$ , tako da iz jednačina (8.34) vidimo da  $\vec{H} - q_2 \vec{M}_2$  mora biti paralelna sa  $\vec{M}_1$ , a  $\vec{H} - q_2 \vec{M}_1$  paralelna sa  $\vec{M}_2$ . Ukupna magnetizacija,  $\vec{M}_1 + \vec{M}_2$ , biće paralelna sa  $\vec{H}$ , a ako njen intenzitet podelimo sa  $H$  dobićemo traženu perpendikularnu susceptibilnost (vidi sliku 8.2). Rezultat je:

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{q_2}.$$

U slučaju  $\vec{H} \parallel \vec{m}$ , očekujemo da su svi vektori kolinearni, a pri malom intenzitetu spoljnog polja  $H$ , očekujemo takođe da  $\vec{M}_1$  i  $-\vec{M}_2$  budu približno jednaki  $\vec{m}$ . Stavimo  $\vec{M}_1 = \vec{m} + \delta \vec{m}_1$ ,  $\vec{M}_2 = -\vec{m} + \delta \vec{m}_2$ . Une-



Sl. 8.2



semo li ove izraze za  $\vec{M}_1$  i  $\vec{M}_2$  u jednačine (8.36) iz prethodnog zadatka, pa zatim razvijemo u red po maloj veličini  $H - q_1 \delta m_1 - q_2 \delta m_2$ , nalazimo:

$$\delta m_1 = \frac{N}{8kT} (g_L \mu_B)^2 (H - q_1 \delta m_1 - q_2 \delta m_2) \text{ch}^{-2} \left[ \frac{1}{2kT} g_L \mu_B m (q_2 - q_1) \right],$$

$$\delta m_2 = \frac{N}{8kT} (g_L \mu_B)^2 (H - q_1 \delta m_2 - q_2 \delta m_1) \text{ch}^{-2} \left[ \frac{1}{2kT} g_L \mu_B m (q_2 - q_1) \right].$$

Deleći ukupnu magnetizaciju,  $M_1 + M_2 = \delta m_1 + \delta m_2$ , sa intenzitetom magnetnog polja  $H$ , nalazimo paralelnu susceptibilnost:

$$\chi_{||} = \frac{2\Lambda}{q(T + \Lambda)},$$

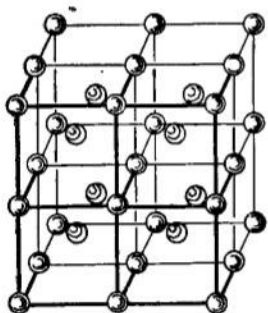
gde je:

$$\Lambda = \theta \text{ch}^{-2} \left[ \frac{1}{2kT} g_L \mu_B m (q_2 - q_1) \right],$$

a veličine  $q$  i  $\theta$  su date relacijama (8.39).

Primitimo da pri  $T \rightarrow T_N$ , imamo  $m \rightarrow 0$ , tako da  $\Lambda \rightarrow \theta$ , odakle sledi  $\chi_{||} \rightarrow 2\theta/[q(T + \theta)] = \frac{1}{q_2} = \chi_{\perp}$ , što je lako proveriti ako se ima u vidu definicija Neelove temperature (8.40).

Kao što je već spomenuto u uvodnom delu ove glave, metod molekularnog polja se može sa uspehom primenjivati i na binarne legure tipa  $AB$ . Uređena binarna legura predstavlja kristalnu strukturu koja se sastoji od dve podrešetke,  $a$  i  $b$ . Pri idealnoj uređenosti (na apsolutnoj nuli), podrešetka  $a$  se sastoji isključivo od atoma tipa  $A$ , a podrešetka  $b$  takođe isključivo od atoma tipa  $B$ . Na višim temperaturama, uređenost se postepeno narušava, tako da se u podrešetki  $a$  mogu nalaziti i atomi tipa  $B$  (ali sa manjom verovatnoćom nego atomi tipa  $A$ ), i obratno. Pri nekoj kritičnoj temperaturi  $T_c$  nastupa potpuna neuređenost — atomi i jednog i drugog tipa mogu sa istom verovatnoćom da se nađu u obe podrešetke. Tipičan primer  $AB$  legure je mesing (vidi sliku 8.3), koji se sastoji od atoma  $\text{Cu}$  i  $\text{Zn}$ . Na temperaturama višim od  $723^\circ\text{K}$  atomi  $\text{Cu}$  i  $\text{Zn}$  se mogu naći sa istom verovatnoćom u čvorovima zapreminski centrirane kubne rešetke.



Sl. 8.3

Kod analiziranja termodinamičkog ponašanja binarnih legura, podesno je uvesti tzv. *parametar uređenosti*, koji se definiše kao:

$$X = 2 \frac{N_{A,a} - 1}{N_A},$$

gde je  $N_A$  ukupan broj atoma vrste  $A$ , a  $N_{A,a}$  je broj tih atoma u podrešetki  $a$ . Da je gornju veličinu podesnije uzeti za parametar uređenosti nego odnos  $N_{A,a}/N_A$ , vidi se iz toga što ovako uređenim stanjima odgovara  $X = \pm 1$ . To je detaljnije prikazano u sledećoj tablici:

Broj atoma $A$ na podrešetki $a$	Svi	50%	Nijedan
$N_{A,a}/N_A$	1	0,5	0
$2(N_{A,a}/N_A) - 1$	1	0	-1
„Stepen“ uredenosti	potpuna uredenost	potpuna neuredenost	potpuna uredenost

Pošto je kod binarnih legura  $N_A = N_B = \frac{1}{2} N$ , možemo pisati:

$$X = 2 \frac{N_{A,a}}{N} - 1 = 4 \frac{N_{A,a}}{N} - 1. \quad (8.41)$$

Oдавde onda nalazimo:

$$N_{A,a} = N_{B,b} = \frac{N}{4} (1 + X), \quad N_{A,b} = N_{B,a} = \frac{N}{4} (1 - X). \quad (8.42)$$

8.8. Koristeći Breg-Viliamsovu aproksimaciju naći slobodnu energiju mesinga u funkciji parametra uredenosti  $X$ . Ispitati ponašanje dobijenog izraza u blizini kritične temperature  $T_c$  i naći zavisnost parametra uredenosti od temperature pri  $T < T_c$ .

### R e š e n j e

Označimo sa  $N_{AA}$  broj parova najbližih suseda tipa  $AA$ , tj. broj parova obrazovanih od atoma  $A$  u jednom čvoru podrešetke  $a$  i atoma  $A$  koji se nalazi u njemu najbližem čvoru podrešetke  $b$ . Analogno tome,  $N_{BB}$  i  $N_{AB}$  označavaće broj parova najbližih suseda tipa  $BB$  i  $AB$  respektivno. U Breg-Viliamsovoj aproksimaciji, brojeve  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$  i  $N_{AB}$  izračunavamo prosto zamenjujući ih njihovim srednjim vrednostima:

$$N_{AA} = N_{A,a} q \frac{N_{A,b}}{N_B} = \frac{(N/4) (1 + X) q (N/4) (1 - X)}{(N/2)} = \frac{1}{8} q N (1 - X^2) = N (1 - X^2)$$

gde je  $q$  koordinacioni broj (vidi zadatak 8.4), koji u slučaju mesinga iznosi 8, kao što se vidi sa slike 8.3. Broj  $AB$  — veza koje polaze od atoma  $A$  na podrešetki  $a$  je:

$$N'_{AB} = N_{A,a} q \frac{N_{B,b}}{N_B} = \frac{(N/4) (1 + X) q (N/4) (1 + X)}{(N/2)} = \frac{1}{8} q N (1 + X)^2 = N (1 + X)^2,$$

dok je broj takvih veza koje polaze od atoma  $A$  na podrešetki  $b$ :

$$N''_{AB} = N_{A,b} q \frac{N_{B,a}}{N_B} = \frac{(N/4) (1 - X) q (N/4) (1 - X)}{(N/2)} = N (1 - X)^2,$$

tako da ukupan broj  $AB$  — veza iznosi:

$$N_{AB} = N'_{AB} + N''_{AB} = 2 N (1 + X^2).$$

Ako se  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  i  $V_{AB}$  označimo odgovarajuće energije veze, ukupna energija (u aproksimaciji najbližih suseda) će biti:

$$U = V_{AA} N_{AA} + V_{BB} N_{BB} + V_{AB} N_{AB} = \text{const.} + NVX^2,$$

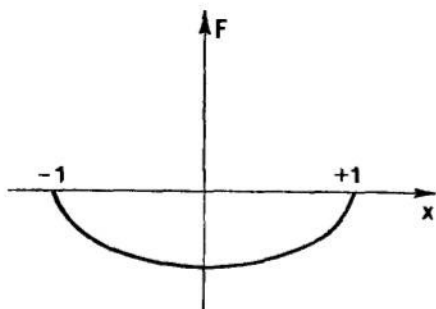
pri čemu je uvedena oznaka  $V = 2 V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}$ .

Entropija posmatranog sistema na temperaturi  $T$  će biti određena izrazom:

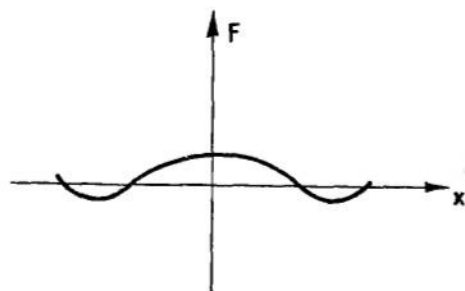
$$S = k \ln \left[ \frac{(N_{A,a} + N_{B,a})! \cdot (N_{A,b} + N_{B,b})!}{N_{A,a}! N_{B,a}! N_{A,b}! N_{B,b}!} \right] \approx$$

$$\approx -\frac{1}{2} Nk [(1+X) \ln(1+X) + (1-X) \ln(1-X) - 2 \ln 2],$$

gde je, u drugoj jednakosti, primenjena Stirlingova formula (1.21). Odavde se lako nalazi slobodna energija  $F=U-TS$ . Izostavljajući eksplicitno pisanje rezultata, dajemo samo grafički prikaz zavisnosti slobodne energije od parametra uređenosti, za dve različite temperature na slikama 8.4. i 8.5.



Sl. 8.4 Visoka temperatura  $T$

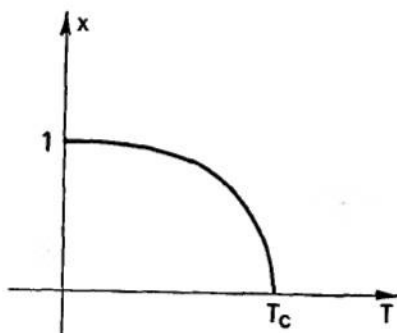


Sl. 8.5 Niska temperatura  $T$

Ravnotežna vrednost parametra uređenosti  $X$  na datoj temperaturi  $T$  je određena uslovom minimuma slobodne energije, koji se ovde svodi na  $\frac{\partial F}{\partial X}=0$ . Eksplicitno se nalazi:

$$-2NVX = \frac{1}{2} NkT \ln \left( \frac{1+X}{1-X} \right). \quad (8.43)$$

Rezultat rešavanja ove jednačine, koja definiše  $X$  kao implicitnu funkciju temperature, prikazan je na slici 8.6.



Sl. 8.6

Zapazimo da se relacija (8.43) može napisati i u obliku:

$$\text{th}\left(\frac{2|V|}{kT} X\right) = X, \quad (8.43 \text{ a})$$

iz koga se vidi (kao, uostalom, i iz slike 8.6), da je Breg-Vilijamsova aproksimacija, koja je ovde korišćena, ekvivalentna aproksimaciji molekularnog polja (uporedi sa zadacima 8.2. i 8.4), tako da dalju analizu koja je zahtevana u zadatku ostavljamo čitaocu za samostalnu vežbu.

8.9. *Koristeći Breg-Vilijamsovu aproksimaciju, naći skok toplotnog kapaciteta mesinga u kritičnoj tački.*

### R e š e n j e

Na osnovu rezultata prethodnog zadatka nije teško zaključiti da prelaz iz uređenog u neuređeno stanje nastupa na temperaturi  $T=T_c=2\frac{|V|}{k}$ , tako da se jednačina (8.43 a) može prepisati kao:

$$\text{th}\left(\frac{T_c}{T} X\right) = X. \quad (8.43 \text{ b})$$

Ova poslednja jednakost daje temperatursku zavisnost parametra uređenosti  $X$ , koja nam je potrebna radi nalaženja toplotnog kapaciteta. Naime, polazeći od rezultata:

$$U = \text{const.} + NVX^2$$

iz prethodnog zadatka, diferenciranjem po temperaturi nalazimo:

$$C = 2 NVX \frac{dX}{dT}. \quad (8.44)$$

Jednačine (8.43 b) i (8.44) daju, u parametarskoj formi, zavisnost toplotnog kapaciteta od temperature. Problem je analog onome koji je razmotren u zadatku 8.5. Ponavljajući tamo navedeno rezonovanje, nalazimo da i u slučaju binarne legure, skok toplotnog kapaciteta pri prolazu kroz kritičnu temperaturu iznosi  $\frac{3}{2} Nk$ .

8.10. *Model ćelije za fluid tvrdih sfera je najjednostavnije formirati na sledeći način: granice ćelija su ravni koje polove linije povučene iz centra molekula do centara njegovih suseda i ortogonalne su na ove linije. Unutar svake ćelije, potencijal je  $U^*=0$ , a na granici ćelije je  $U^*=\infty$ .*

a) *Ako je zapremina svakog molekula zanemarljivo mala, pokazati da je u okviru ovog modela konfiguracioni deo slobodne energije dat izrazom:*

$$F^* = -kT \ln \frac{Q_N}{V^N} = NkT,$$

gde je  $Q_N$  konfiguracioni integral,  $V$  zapremina a  $N$  broj molekula [vidi jednačine (8.9) i (8.10)]. *Uporedite ovaj model sa idealnim gasom.*

b) *Aproksimirati poliedarsku ćeliju sferom iste zapremine, tj. poluprečnika određenog uslovom  $\frac{4\pi}{3} r^3 = (V/N)$ . Uzeti u obzir da molekul ima konačan prečnik  $\sigma$  i da stoga ne može da se približi granici ćelije na rastojanje manje od  $\frac{1}{2}\sigma$ , pa pokazati da je onda:*

$$F^* = NkT - 3NkT \ln \left[ 1 - \eta \left( \frac{V_\sigma}{V} \right)^{1/3} \right],$$

gde je  $\eta = \left( \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \right)^{1/3}$ , a  $V_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} N \sigma^3$  je zapremina sistema pri maksimalnoj gustini.

### Rešenje

a) Pretpostavićemo da svaka ćelija ima srednju zapreminu  $V/N$ . Posmatrajmo najpre jedan dati raspored  $\lambda$  molekula po ćelijama i nađimo doprinos  $Q_N^\lambda$  tog rasporeda ukupnom konfiguracionom integralu  $Q_N$ . Integracija se vrši po vektorima položaja molekula  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ ; pošto faktor  $e^{-U^*/kT}$  postaje jednak nuli čim se  $\vec{r}_i$  nađe van ćelije  $i$ -tog molekula,  $Q_N^\lambda$  se raspada na proizvod nezavisnih integrala od kojih se svaki uzima po ćeliji zapremine  $V/N$ :

$$Q_N^\lambda = \int_{(V/N)} d^3 \vec{r}_1 \int_{(V/N)} d^3 \vec{r}_2 \dots \int_{(V/N)} d^3 \vec{r}_N = \left( \frac{V}{N} \right)^N. \quad (8.45)$$

Rasporeda  $\lambda$  ima ukupno  $N!$ , pa je:

$$Q_N = \sum_{\lambda} Q_N^\lambda = N! \left( \frac{V}{N} \right)^N,$$

a odavde izlazi:

$$\frac{Q_N}{V^N} = \frac{N!}{N^N} \approx e^{-N}, \quad (8.46)$$

u drugoj (približnoj) jednakosti iskorišćena je Stirlingova formula (1.21). Gornji rezultat onda neposredno daje  $F^* = NkT$ , što je i trebalo pokazati.

Da bismo ovaj rezultat mogli uporediti sa idealnim gasom, zapazimo da u slučaju idealnog gasa svaki molekul može da se nađe bilo gde unutar zapremine  $V$ , što znači da je  $e^{-U^*/kT} = 1$  za sve vrednosti  $\vec{r}_i$ . Onda je:

$$Q_N = V^N, \quad Z^* = \frac{Q_N}{V^N} = 1, \quad F^* = U^* = 0.$$

Dakle, za razliku od idealnog gasa kod koga je konfiguraciona entropija jednaka nuli,  $S^* = -\frac{\partial F^*}{\partial T} = 0$ , kod modela ćelija je  $S^* = -Nk$ . Ovaj »manjak« entropije, tzv. komunalnu entropiju, sistem bi nadoknadio ukoliko bi njegovi molekuli mogli slobodno da se raspoređuju po ćelijama, tj. ako bi jednu ćeliju moglo zauzimati više molekula.

b) Pošto je  $U^* = \infty$  čim molekul dostigne granicu ćelije, centar molekula ne može doći na rastojanje manje od  $\frac{1}{2} \sigma$  od granice ćelije. Srednja zapremina dostupna centru molekula (tzv. slobodna zapremina po molekulu,  $V_S$ ) je stoga data izrazom:

$$V_S = \frac{4\pi}{3} \left( r - \frac{1}{2} \sigma \right)^3.$$

Imajući u vidu da je  $\frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{V}{N}$ , a  $\sigma^3 = \sqrt{2} \frac{V_\sigma}{N}$ , za  $V_S$  nalazimo:

$$V_S = \frac{V}{N} \left[ 1 - \eta \left( \frac{V_\sigma}{V} \right)^{1/3} \right]^3. \quad (8.47)$$

Analogo slučaju pod (a), ovde ćemo imati:

$$Q_N = N! V_S^N = N! \left( \frac{V}{N} \right)^N \left[ 1 - \eta \left( \frac{V_\sigma}{V} \right)^{1/3} \right]^{3N},$$

pa je:

$$\frac{Q_N}{V^N} = N! N^{-N} \left[ 1 - \eta \left( \frac{V_\sigma}{V} \right)^{1/3} \right]^{3N},$$

odakle za  $F^*$  neposredno sledi izraz naveden u formulaciji zadatka.

Čitaocu se prepušta da kao samostalnu vežbu izvede termičku jednačinu stanja koja odgovara nađenom izrazu za konfiguracionu slobodnu energiju, tj. da nađe vezu tipa  $p = p(V, T, N)$ , na osnovu koje se zatim može pokazati da je recipročna vrednost izotermske kompresibilnosti,  $B_T = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ , data izrazom:

$$B_T = p \left[ 1 + \frac{1}{3} \eta \left( \frac{V_\sigma}{V} \right)^{1/3} \frac{pV}{NkT} \right]. \quad (8.48)$$

8.11. *Idealnim rastvorima nazivamo one rastvore kod kojih su termodinamičke funkcije vezane za mešanje komponenti rastvora iste kao za smešu idealnih gasova. Za idealni rastvor, koji se sastoji od  $N_1$  molekula jedne vrste i  $N_2 = N - N_1$  molekula druge vrste, izračunati slobodnu energiju pomoću modela ćelija.*

### R e š e n j e

U modelu ćelija uvedenom u prethodnom zadatku, konfiguracioni integral iznosi  $Q_N = N! \left( \frac{V}{N} \right)^N$ . Primenimo taj rezultat na smešu koju predstavlja posmatrani rastvor. Uvodeći oznaku  $X = \frac{N_1}{N}$ , za molekule prve vrste imamo:

$$Q_{NX} = (XN)! \left( \frac{V}{N} \right)^{XN},$$

a za molekule druge vrste, analogo ovome,

$$Q_{N(1-X)} = [(1-X)N]! \left(\frac{V}{N}\right)^{(1-X)N}$$

(pri izohornom procesu, kao što je obrazovanje rastvora,  $\frac{V}{N}$  je isto i za čiste supstance i za rastvor). Na osnovu ovoga je lako naći statističku sumu binarne smeše:

$$\begin{aligned} Z_N &= \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3X\frac{N}{2}} \cdot \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-X)\frac{N}{2}} \cdot \frac{Q_N}{(XN)![(1-X)N]!} = \\ &= \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3X\frac{N}{2}} \cdot \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-X)\frac{N}{2}} \cdot \frac{N! \left(\frac{V}{N}\right)^N}{(XN)! [(1-X)N]!}. \end{aligned} \quad (8.49)$$

Prva dva faktora u napisanom izrazu potiču od translatorne energije molekula obe vrste, dok se konfiguracionim integralom  $Q_N$  uzima u obzir interakcija među molekulima, a imenilac poslednjeg faktora potiče od identičnosti svih molekula prve i druge vrste respektivno.

Pomoću (8.49) lako nalazimo slobodnu energiju celog sistema. Nju možemo uslovno shvatiti kao sumu tri sabirka, od kojih bi prva dva predstavljala slobodne energije sistema molekula prve i druge vrste *kad ne bi bili pomešani*, dok treći sabirak predstavlja slobodnu energiju *mešanja*. Ukoliko želimo posmatrati ovu poslednju veličinu odvojeno, uočićemo da su slobodne energije nepomešanih molekula date očevitim relacijama:

$$\begin{aligned} F_x &= -kT \ln Z_{NX} = -kT \ln (Z_1) \frac{Q_{NX}}{(XN)!} = \\ &= -kT \ln \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3X\frac{N}{2}} \cdot \frac{(XN)! \left(\frac{V}{N}\right)^{XN}}{(XN)!}; \\ F_{1-X} &= -kT \ln Z_{N(1-X)} = -kT \ln (Z_2) \frac{Q_{N(1-X)}}{[N(1-X)]!} = \\ &= -kT \ln \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-X)\frac{N}{2}} \cdot \frac{[N(1-X)]! \left(\frac{V}{N}\right)^{(1-X)N}}{[N(1-X)]!}. \end{aligned}$$

Odavde se za slobodnu energiju mešanja nalazi:

$$\begin{aligned} F_M = F - (F_x + F_{1-X}) &= -kT \ln \frac{Z_N}{Z_{NX} \cdot Z_{N(1-X)}} = \\ &= -kT \ln \frac{Q_N}{Q_{NX} \cdot Q_{N(1-X)}} = -kT \ln \frac{N!}{(XN)! [(1-X)N]!} \approx \\ &\approx NkT [X \ln X + (1-X) \ln (1-X)]. \end{aligned} \quad (8.50)$$

Poslednja jednakost sledi na osnovu Stirlingove formule (1.21). Dobijeni rezultat se može alternativno napisati kao:

$$F_M = kT \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right], \quad (8.50a)$$

a može se, kako je lako videti, i neposredno generalisati na slučaj idealnog rastvora sa većim brojem komponenata:

$$F_M = N kT \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i, \quad (8.50b)$$

gde je sa  $n$  označen broj ovih komponenata.

8.12. Model ćelije je podesan i za razmatranje rastvora neinteragujućih lančanih polimernih molekula, pretpostavljajući pri tom da svaki segment lanca zauzima samo po jednu ćeliju. Posmatrati rastvor (smešu) jednog »monomera« (vrsta 1, ukupno  $N_1$  molekula) i jednog »r-mera« (vrsta 2, ukupno  $N_2$  molekula), uzimajući da svaki molekul »r-mera« zauzima lanac od  $r$  ćelija, tako da je ukupan broj ćelija jednak  $N = N_1 + r N_2$ .

Naći srednji broj načina  $g(N_2, N)$  na koji se  $N_2$  molekula »r-mera« može rasporediti po  $N$  ćelija, pretpostavljajući pri tom: a) da je srednji broj zauzetih ćelija oko bilo koje prazne ćelije isti kao i bilo gde u skupu od  $N$  ćelija; i b) da se taj srednji broj ne menja u toku smeštanja još jednog molekula »r-mera«.

Na sličan način naći zatim broj načina da se  $N_2$  molekula »r-mera« rasporede na  $r N_2$  ćelija i izračunati slobodnu energiju mešanja smeše od  $N_2$  molekula »r-mera« i  $N_1$  molekula »monomera«, pretpostavljajući pri tom da je  $N_1 + N_2 = N = \text{const}$ .

### Rešenje

Uvešćemo oznaku  $\Phi \equiv \frac{N_1}{N}$ . Slično kao kod idealnog rastvora, posmatranog u prethodnom zadatku, za slobodnu energiju mešanja možemo pisati:

$$F_M = -kT \ln \frac{Q_N}{Q_{N(1-\Phi)} \cdot Q_{N\Phi}}, \quad (8.51)$$

označavajući sa  $Q_N$  konfiguracioni integral za rastvor (smešu), a sa  $Q_{N(1-\Phi)}$  i  $Q_{N\Phi}$  konfiguracione integrale za čist »r-mer« i čist »monomer« respektivno. Konfiguracioni integral za rastvor (smešu) nalazimo kao sumu konfiguracionih integrala koji odgovaraju svim mogućim rasporedima (vidi zadatak 8.10),  $Q_N = \sum_{\lambda} Q_N^{\lambda}$ . Za veličinu  $Q_N^{\lambda}$  i ovde važi isti izraz kao u zadatku 8.10,

$Q_N^{\lambda} = (V_S)^N$ , gde je  $V_S$  »slobodna zapremina« po molekulu. Ako je  $r N_2$  ćelija popunjeno molekulima »r-mera«, onda se  $N_1$  molekula »monomera« može rasporediti na preostalih  $N_1$  ćelija na  $N_1!$  načina. Ukupan broj rasporeda je, dakle, dat izrazom  $g(N_2, N) N_1!$ , gde smo sa  $g(N_2, N)$  označili za sada nepoznati broj načina na koji se  $N_2$  molekula »r-mera« može rasporediti u  $N$  ćelija. Za konfiguracioni integral tako dobijamo:

$$Q_N = g(N_2, N) N_1! V_S^N,$$



Za čist »monomer« i čist » $r$ -mer« analognim postupkom nalazimo:

$$Q_{N\Phi} = N_1! V_S^{N\Phi},$$

$$Q_{N(1-\Phi)} = g(N_2, rN_2) V_S^{N(1-\Phi)}. \quad (8.53)$$

Pre nego što ove rezultate uvrstimo u (8.51), treba još naći  $g(N_2, N)$ .

Zamislimo da je  $n$  molekula » $r$ -mera« već raspoređeno po ćelijama. Postavimo zatim prvi segment  $(n+1)$ -og molekula » $r$ -mera« bilo u koju praznu ćeliju. Za smeštanje drugog segmenta postoji sada  $g \frac{N-rn}{N}$  mogućnosti, gde je  $q$  koordina-

cioni broj rešetke koju čine sve ćelije skupa; lako je videti da je  $q \frac{N-rn}{N}$  zaista srednji broj praznih ćelija oko date ćelije. Za treći segment je broj mogućnosti  $(q-1) \frac{N-rn}{N}$ , pošto je od  $q$  okolnih ćelija jedna već zauzeta drugim segmentom.

Broj načina na koji se  $r-2$  segmenata može smestiti u  $(q-1) \frac{N-rn}{N}$  ćelija je  $\left[ (q-1) \frac{N-rn}{N} \right]^{r-2}$ , pa za svaki položaj prvog segmenta imamo:

$$\left( q \frac{N-rn}{N} \right) \left[ (q-1) \frac{N-rn}{N} \right]^{r-2} = \frac{q}{q-1} \left[ (q-1) \frac{N-rn}{N} \right]^{r-1}$$

načina da rasporedimo ceo molekul » $r$ -mera«. Pošto ima ukupno  $N-rn$  mogućnosti za smeštanje prvog segmenta, broj načina na koji se može smestiti  $(n+1)$ -vi molekul » $r$ -mera« je:

$$\frac{q}{q-1} (N-rn) \left[ (q-1) \frac{N-rn}{N} \right]^{r-1}.$$

Na osnovu toga zaključujemo da je ukupan broj načina na koji se  $N_2 = (1-\Phi) \frac{N}{r}$  molekula » $r$ -mera« može rasporediti u  $N = N_1 + r N_2$  ćelija dat relacijom:

$$q(N_2, N) = \sum_{n=0}^{N_2-1} \left( \frac{q}{q-1} \right) (N-rn) \left[ (q-1) \frac{N-rn}{N} \right]^{r-1}.$$

Imajući još u vidu da je:

$$\left[ \frac{N}{r} - N_2 \right] = \frac{N}{r} - (1-\Phi) \frac{N}{r} = \frac{\Phi N}{r},$$

dobijamo definitivno:

$$q(N_2, N) = \left( \frac{q}{q-1} \right)^{(1-\Phi) \frac{N}{r}} \cdot \left( \frac{q-1}{N} \right)^{(1-\Phi) N \left(1 - \frac{1}{r}\right)} \cdot \frac{\left( \frac{N}{r} \right)!}{\left( \Phi \frac{N}{r} \right)!}. \quad (8.54)$$

U slučaju kad se  $N_2$  molekula » $r$ -mera« raspoređuje u  $r N_2$  ćelija, gornji rezultat prelazi u:

$$g(N_2, r N_2) = \left(\frac{q}{q-1}\right)^{N_2} \left(\frac{q-1}{r N_2}\right)^{N_2(r-1)} r^{r N_2} (N_2!)^r. \quad (8.54a)$$

Uvrstimo ove izraze u (8.52) i (8.53), pa zatim unesimo u jednačinu (8.51) za slobodnu energiju mešanja. Dobićemo:

$$F_M = -kT \ln \frac{g(N_2, N)}{g(N_2, r N_2)} = -kT \ln \left[ \frac{\left(\frac{N}{r}\right)!}{\left(\frac{N}{r} - N_2\right)! N_2!} \right]^r \left(\frac{r N_2}{N}\right)^{N_2(r-1)},$$

odnosno, imajući u vidu relacije:  $\frac{r N_2}{N} = 1 - \Phi$ ,  $\frac{N}{r} - N_2 = \frac{\Phi N}{r}$ , i  $N_2(1-r) = N_2 - (1-\Phi)N$ ,

$$F_M = -kT r \ln \frac{\left(\frac{N}{r}\right)!}{\left(\frac{\Phi N}{r}\right)! \left[(1-\Phi)\frac{N}{r}\right]!} - (1-\Phi) N kT \ln(1-\Phi) + N_2 kT \ln(1-\Phi).$$

Koristeći Stirlingovu formulu (1.21) i sređujući dobijeni izraz, nalazimo definitivno:

$$\begin{aligned} F_M &= kT [N_1 \ln \Phi + N_2 \ln(1-\Phi)] = \\ &= N k T [\Phi \ln \Phi + (1-\Phi) \ln(1-\Phi)]. \end{aligned} \quad (8.55)$$

Nije teško videti da bi se isti rezultat dobio i u slučaju binarne smeše od  $N_1$  molekula » $r_1$ -mera« i  $N_2$  molekula » $r_2$ -mera«, samo bi sad pod  $\Phi$  trebalo podrazumevati veličinu:

$$\Phi = \frac{r_1 N_1}{r_1 N_1 + r_2 N_2}.$$

8.13. *Posmatrati jonizovani gas na niskoj temperaturi. Polazeći od jednačina Tomas-Fermijevog modela ćelija, izvesti jednačinu za električni potencijal »samousaglašenog« polja i dovesti je na bezdimenzionalni oblik.*

## R e š e n j e

Kao što je već u uvodu rečeno, potencijal „samousaglašenog“ električnog polja u ćeliji se može napisati kao  $\varphi(r) = \frac{\tilde{Z}e}{4\pi\epsilon_0 r} + \varphi^*(r)$ , pri čemu prvi sabirak potiče od pozitivno naelektrisanog jezgra, a drugi od „oblaka“ elektrona u

ćeliji. Pošto je  $\frac{1}{r}$  harmonijska funkcija, imamo  $\Delta\varphi(r) \equiv \Delta\varphi^*(r)$ , tako da i potencijal  $\varphi(r)$  zadovoljava jednačinu (8.12). Dakle:

$$\Delta\varphi(r) = \frac{e}{\varepsilon_0} \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{\exp\left(\frac{p^2/2m - e\varphi(r) - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (8.56)$$

pri čemu se uzima u obzir i relacija (8.11). Rešenje koje nas interesuje treba da zadovoljava sledeće fizički očevidne uslove:

$$\varphi(r) \rightarrow \frac{\tilde{Z}e}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (r \rightarrow 0), \quad \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_{r=r_0} = 0, \quad (8.57)$$

od kojih prvi izražava činjenicu da je u neposrednoj blizini centra ćelije potencijal »samousaglašenog« polja jednak potencijalu jezgra, dčk drugi znači da je ćelija u celini elektroneutralna, pa električno polje na njenoj granici teži nuli. Hemijski potencijal se, naravno, određuje iz relacije (8.13), koju ovde ponovo prepisujemo u nešto modifikovanom obliku radi daljih razmatranja:

$$\int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \left[ \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{\exp\left(\frac{p^2/2m - e\varphi(r) - \mu}{kT}\right) + 1} \right] = \tilde{Z}. \quad (8.58)$$

Prema uslovima zadatka, temperatura je niska, pa je elektronski »oblak« u ćeliji kvantno degenerisan i hemijski potencijal je vrlo veliki. Usled toga se, pri računanju integrala tipa:

$$J[g(\varepsilon)] = \int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty g(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - e\varphi(r) - \mu}{kT}\right)} d\varepsilon,$$

kakav se pojavljuje s desne strane u (8.56), može koristiti podesna modifikacija Zomerfeldove metode (vidi zadatak 7.6). Ostavljajući detalje za samostalnu vežbu čitaocu, navodimo ovde konačan rezultat:

$$J[g(\varepsilon)] = \int_0^{\mu + e\varphi(r)} g(\varepsilon) d\varepsilon - 2 \sum_{l=1}^{\infty} (kT)^{2l} \left[ \frac{d^{2l-1} g}{d\varepsilon^{2l-1}} \right]_{\varepsilon = \mu + e\varphi(r)} \left( \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^{2l}} \right), \quad (8.59)$$

odnosno, ako se zadovoljimo sa tačnošću koju daje prvi član reda:

$$J[g(\varepsilon)] = \int_0^{\mu + e\varphi(r)} g(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left( \frac{dg}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon = \mu + e\varphi(r)} \quad (8.60)$$

Ako u dasnoj strani jednačine (8.56) umesto impulsa uvedemo kinetičku energiju čestice,  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ,  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ , dobićemo, stavljajući istovremeno  $\Delta\varphi(r) = -\frac{1}{r} \frac{dr^2}{dr^2} (r\varphi)$ :

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\varphi) = \frac{e}{\varepsilon_0} \frac{8\pi}{h^3} \sqrt{2m^3} J[\sqrt{\varepsilon}],$$

a odavde, u skladu sa relacijom (8.60):

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\varphi) = \frac{e}{\varepsilon_0} \frac{8\pi}{h^3} \sqrt{2m^3} \frac{2}{3} (e\varphi + \mu)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{k^2 T^2}{(e\varphi + \mu)^2} \right].$$

Zapazimo još da hemijski potencijal  $\mu$  ne zavisi od koordinate  $r$  (rastojanje od centra ćelije), tako da možemo uvesti novu funkciju relacijom  $e\psi(r) = e\varphi(r) + \mu$ . Iz gornje jednačine sledi onda za  $\psi(r)$ :

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) = \frac{8\pi e}{3\varepsilon_0 h^3} (2me)^{3/2} \psi^{3/2} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8e^2} \frac{k^2 T^2}{\psi^2} \right). \quad (8.61)$$

Naglasimo da ovde  $e$  označava apsolutnu vrednost elementarnog naelektrisanja (naelektrisanja elektrona).

Ovoj se jednačini može dati bezdimenzionalna forma, podesna za numeričko nalaženje rešenja, ako se uvede nova nezavisno promenljiva  $x = \frac{r}{a}$  i nova funkcija

$\chi(x) = \frac{x}{b} \psi(r)$ , gde konstante  $a$  i  $b$  treba odrediti tako da jednačina dobije najjednostavniji oblik. Neposredna zamena daje:

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = \left[ \frac{8\pi e}{3\varepsilon_0 h^3} (2me)^{3/2} a^2 \sqrt{b} \right] \frac{\chi^{3/2}}{x^{1/2}} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8e^2} \frac{k^2 T^2 x^2}{b^2 \chi^2} \right).$$

Odabraćemo  $a$  i  $b$  tako da koeficijent u srednjoj zagradi bude jednak jedinici, što je očevidno moguće na beskonačno mnogo načina. Da bi se mogli koristiti rezultati dobijeni u Tomas-Fermijevom modelu atoma, koji se podrobnije izučava u kvantnoj mehanici, obično se stavlja:

$$a = \frac{3^{1/3} \pi^{1/3}}{2^{2/3}} \frac{a_0}{Z^{1/3}} \quad \left( a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \text{ je Borov radijus} \right),$$

$$b = \frac{\tilde{Z}e}{4\pi\varepsilon_0 a},$$

i uvodi se nova jedinica za energiju  $\frac{2}{(3\pi)^{2/3}} Z^{4/3} R_y$ , gde je  $R_y = \frac{me^4}{8\varepsilon_0 h^2}$  tzv. Ridbergova energija (Rydberg), nakon čega se dobija:

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{x^{1/2}} \left( 1 + \alpha \frac{x^2 T^2}{\chi^2} \right), \quad \left( \alpha = \frac{\pi^2 k^2}{8e^2 b^2} \right). \quad (8.62)$$

Uslovi (8.57) pri tom prelaze u:

$$\chi^{(0)} = 1, \quad \left( \frac{d\chi}{dx} \right)_{x=x_0} = \frac{\chi(x_0)}{x_0}, \quad \left( x_0 = \frac{r_0}{a} \right) \quad (8.63)$$

Zapazimo da se za  $T=0$  dobija tačno jednačina Tomas-Fermijevog modela atoma:

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{x^{3/2}}.$$

Rešenje ove jednačine koje zadovoljava uslove (8.63) ćemo smatrati kao poznato i obeležavaćemo ga sa  $\chi_0(x)$ . Ovo rešenje je nađeno numerički i tabelirano. Zainteresovani čitalac može se detaljnije informisati u udžbenicima kvantne mehanike.

8.14. *Naći gustinu elektrona u Tomas-Fermijevoj ćeliji kod niskotemperaturnog kvantno degenerisanog jonizovanog gasa.*

**R e š e n j e .**

Desna strana jednačina (8.56) i (8.61) sadrži gustinu (koncentraciju) elektrona unutar Tomas-Fermijeve ćelije. Lako je proveriti da se prelaskom na bezdimenzionalne promenljive iz prethodnog zadatka dobija:

$$n(x) = \frac{2^6 \tilde{Z}^2}{9 \pi^3 a_0^3} \frac{\chi^{3/2}}{x^{3/2}} \left( 1 + \alpha \frac{x^2 T^2}{\chi^2} \right). \quad (8.64)$$

Pošto se odavde za temperaturu  $T=0$  dobija:

$$n_0(x) = \frac{2^6 \tilde{Z}^2}{9 \pi^3 a_0^3} \frac{\chi_0^{3/2}}{x^{3/2}},$$

možemo (8.64) pisati i u obliku:

$$n(x) = n_0(x) \frac{\chi^{3/2}}{\chi_0^{3/2}} \left( 1 + \alpha \frac{x^2 T^2}{\chi^2} \right),$$

ili:

$$\frac{\chi(x)}{n^{2/3}(x)} = \frac{\chi_0(x)}{n_0^{2/3}(x)} \left( 1 + \alpha \frac{x^2 T^2}{\chi^2} \right)^{-2/3}. \quad (8.65)$$

Pošto se radi o niskim temperaturama, koncentracija elektrona se ne razlikuje znatno od one na nultoj temperaturi, tako da se može vrlo približno staviti  $n(x) \approx n_0(x)$ . Nakon toga se dobija:

$$\chi(x) \approx \chi_0(x) \left( 1 - \frac{2}{3} \alpha \frac{x^2 T^2}{\chi_0^2} \right), \quad (8.66)$$

pri čemu je, u poslednjem množitelju desne strane, istovremeno primenjena binomna formula i, pri datom stepenu tačnosti, stavljeno  $\chi \approx \chi_0$ . Pomoću gornjeg rezultata bismo sada mogli naći traženu koncentraciju elektrona, vraćajući se u jednačinu (8.64). Lako je proveriti da se pri tom članovi sa  $T^2$  anuliraju, tako da je potrebno, pri razvijanju u red po temperaturi, zadržati i sledeći član. Rezultat je:

$$n(x, T) = \frac{2^6 \tilde{Z}^2}{9 \pi^3 a_0^3} \frac{\chi_0^{3/2}}{x^{3/2}} \left[ 1 + \frac{1}{3} \alpha^2 \frac{T^4 x^4}{\chi_0^4} \right]. \quad (8.67)$$

## 9. OSNOVE FIZIČKE KINETIKE

Sve do sada su se razmatranja i zadaci u ovoj Zbirci odnosili na fizičke sisteme (klasične i kvantne) u stanju termodinamičke ravnoteže. Ovo stanje je na prvom mestu *stacionarno*, ali osim toga zadovoljava još i izvesne, dosta opšte, uslove o kojima je, za slučaj klasičnih sistema, već bilo reči u uvodu glave 3. [vidi formule (3.11)—(3.14), kao i komentar uz njih]. Ukoliko su i bili analizirani *proces*i, dakle situacije u kojima se karakteristike sistema menjaju sa vremenom, razmatranja su bila ograničena uslovom da se ovi vrše tako sporo, da pri svakoj infinitezimalnoj promeni svojih karakteristika, sistem ima dovoljno vremena da pređe u ravnotežno stanje koje odgovara izmenjenim vrednostima njegovih parametara, tj. da u posmatranom procesu sistem *prolazi kroz niz termodinamički ravnotežnih stanja* (»kvazistacionarni procesi«). Govoreći terminima funkcije raspodele molekula po brzinama (vidi uvod u glavu 2.), možemo reći da su termodinamički ravnotežna stanja ona, u kojima ova funkcija ima Maksvelov oblik (2.30) sa *konstantnom* koncentracijom i temperaturom, a kvazistacionarni procesi su oni pri kojima se  $n$  i  $T$  menjaju sa vremenom, ali funkcija raspodele molekula po brzinama u svakom trenutku vremena ostaje Maksvelova.

Često su od interesa, međutim, i takve situacije kad se posmatrani sistem ne nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže ili je podvrgnut procesima koji nemaju kvazistacionaran karakter. Na primer, kod gasa koji ispunjava oblast između dve ravne paralelne ploče koje se održavaju na različitim temperaturama, kod gasa u gravitacionom polju ili kod jonizovanog gasa u električnom polju se, usled specifičnosti graničnih uslova i prisustva spoljnih sila, uspostavlja jedno *stacionarno stanje koje nije termodinamički ravnotežno*. Kod takvih sistema se mogu takođe odigravati i razni ireverzibilni *transportni procesi* (prenos mase, impulsa, energije itd. sa jednog mesta u sistemu na drugo radi izravnavanja postojećih nehomogenosti, tj. gradijenata koncentracija, temperatura itd.). Teorijsko tretiranje ovakvih slučajeva zahteva poseban formalizam kojim se bavi *fizička kinetika*. U okviru ove Zbirke ćemo se ograničiti na kinetiku klasičnih sistema.

Najopštije i najstrože teorijsko izučavanje termodinamički neravnotežnih stanja i procesa u klasičnim sistemima zasniva se na pojmu *fazne gustine verovatnoće*  $w(q_t, p_t, t)$ . Ova veličina je već bila uvedena u uvodu glave 3, i za nju je bilo pokazano da zadovoljava Liuvilovu jednačinu (3.6). Međutim, kad se radi o sistemima koji nisu jako udaljeni od stanja termodinamičke ravnoteže i o procesima koji ne odstupaju mnogo od zahteva kvazistacionarnosti, moguć je nešto uprošćeniji teorijski prilaz, zasnovan na pojmu *funkcije raspodele molekula po brzinama*. Kao što je u

uvodu glave 2. već bilo rečeno, funkcija raspodele molekula po brzinama se uvodi kod sistema koji se sastoji od identičnih čestica [ovu funkciju ćemo obeležavati sa  $f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t)$  ili, kraće, sa  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  i zvaćemo je samo funkcija raspodele] i ona ima osobinu da izraz  $f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3\vec{r} d^3\vec{v}$  (gde je  $d^3\vec{r} \equiv dx dy dz$  a  $d^3\vec{v} \equiv dv_x dv_y dv_z$ ) predstavlja usrednjen po ansamblu broj molekula čije fazne tačke leže u elementu zapremine  $d^3\vec{r} d^3\vec{v}$  oko tačke sa koordinatama  $(\vec{r}, \vec{v})$  šestodimenzionalnog faznog prostora jednog molekula (tzv.  $\mu$ -prostor). Potpuno radi spomenimo da se kod stanja dosta udaljenih od termodinamičke ravnoteže, ili kod procesa sa velikim odstupanjem od kvazistacionarnosti, opisivanje zasnovano na funkciji raspodele može pokazati kao nedovoljno. U tom se slučaju uvode još i tzv. vremenski zavisne korelacione funkcije različitog reda, o čemu se čitalac može detaljnije da informiše u odgovarajućim udžbenicima. U okviru ove glave Zbirke, biće razmotrene samo situacije u kojima je opisivanje pomoću funkcija raspodele dovoljno.

Navedimo neke često korišćene oblike funkcije raspodele. Ukoliko je gas bio u termodinamički neravnotežnom stanju, pa je zatim bio prepušten samom sebi, on spontano teži »relaksira«, kako se to obično kaže) termodinamički ravnotežnom stanju. Ovaj proces uspostavljanja termodinamički ravnotežnog stanja često se označava i kao »maksvelizacija« funkcije raspodele. Srazmerno brzo (za vreme koje je reda veličine srednjeg vremena slobodnog kretanja čestice između dva sudara) u gasu se uspostavlja stanje sa funkcijom raspodele:

$$f_M(\vec{r}, \vec{v}, t) = n(\vec{r}, t) \left[ \frac{m}{2\pi kT(\vec{r}, t)} \right]^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT(\vec{r}, t)} (\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t))^2}, \quad (9.1)$$

pri čemu se koncentracija  $n(\vec{r}, t)$  i temperatura  $T(\vec{r}, t)$  menjaju od tačke do tačke i zavise od vremena, a u svakoj tački postoji i neka srednja brzina kretanja svih čestica (ubuduće ćemo koristiti termin »čestica« umesto dosadašnjeg »molekul«, pošto se formalizovan funkcija raspodele može primeniti i na atome, elektrone, i sl.).

Ova brzina je označena sa  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  i takođe se može vremenom menjati. Stanje u kome čestice sistema imaju gornju funkciju raspodele označava se kao stanje lokalne termodinamičke ravnoteže. Ovaj naziv potiče otud, što se u neposrednoj okolini neke tačke (dakle »lokalno«) gustina i koncentracija mogu smatrati praktično kao konstante, a može se takođe naći i sistem reference u kome će funkcija raspodele u okolini iste tačke biti Maksvelova (to je, očividno, onaj sistem reference, koji se u odnosu na laboratorijski kreće brzinom  $\vec{u}$ ). Stanje lokalne termodinamičke ravnoteže nije, razume se, stanje termodinamičke ravnoteže, pošto se pojedini delovi sistema kreću različitim brzinama i imaju različite gustine i temperature. Dalja relaksacija obično najpre dovodi do disipacije energije usmerenog kretanja, tj. po iščezavanja makroskopske brzine  $\vec{u}(\vec{r}, t)$ . U tom stanju, funkcija raspodele je:

$$f_M^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) = n(\vec{r}, t) \left[ \frac{m}{2\pi kT(\vec{r}, t)} \right]^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT(\vec{r}, t)}}, \quad (9.2)$$

sa koncentracijom i temperaturom koje još uvek predstavljaju funkcije položaja i vremena. Nakon ovoga, dalja relaksacija se ostvaruje procesima difuzije, termodifuzije i toplotnog provođenja, a kao rezultat se uspostavlja stanje *potpune termodinamičke ravnoteže*, sa funkcijom raspodele (2.30), koju ovde ponovo navodimo radi preglednosti:

$$f_M^{(00)}(v) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (9.3)$$

Ovde su sad  $n$  i  $T$  konstantni parametri.

Pod određenim spoljašnjim uslovima, u posmatranom sistemu se može uspostaviti *stacionarno*, ali *ne i termodinamički ravnotežno stanje*, u kome je funkcija raspodele znatno drukčija od Maksvelove. Poseban interes u tom pogledu predstavljaju sistemi koji se sastoje od najmanje dve vrste čestica, pri čemu jedna vrsta čestica ima masu znatno manju od ostalih vrsta. Na primer, takav sistem predstavlja poluprovodnik, u kome su lake čestice elektroni, a teške čestice su joni kristalne rešetke. Slična je situacija i sa neutronima koji se kreću kroz moderator reaktora, ili sa elektronima u jonizovanom gasu. Ukoliko su sudari između lakih i teških čestica isključivo *elastični*, a koncentracija lakih čestica tako mala da se u prvoj aproksimaciji mogu zanemariti, dobija se tzv. *Margenau-Davidovljeva* (Margenau, Давыдов) funkcija raspodele, koja ima oblik:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\vec{r}, v, t) + \frac{\vec{v} \cdot \vec{f}_1(\vec{r}, v, t)}{v}, \quad (9.4a)$$

pri čemu  $f_0$  i  $f_1$  zavise samo od *intenziteta* brzine,  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Posebno važan je slučaj kad su lake čestice elektroni, dakle, kad se radi o nekom tipu provodnika (poluprovodnik, slabo jonizovani gas). Ako sa  $\vec{E}$  i  $\vec{B}$  označimo električno i magnetno polje u koje je taj provodnik smešten, a sa  $\omega_B = \frac{eB}{m}$  ciklotronsku frekvenciju elektrona (frekvenciju kojom elektroni kruže u magnetnom polju), posmatrana funkcija raspodele postaje, *pod uslovom da su polja stacionarna*:

$$f_0(v) = A \exp \left[ - \int_0^v m v \left\{ kT + \frac{2e^2 E^2 \left[ 1 + \frac{\omega_B^2 (\vec{E} \cdot \vec{B})^2}{v_e^2(v) E^2 B^2} \right]^{-1}}{3m \delta v_e^2(v) \left[ 1 + \frac{\omega_B^2}{v_e^2(v)} \right]} \right\} dv \right], \quad (9.4b)$$

$$\vec{f}_1(v) = \frac{e}{m} \frac{v_e(v)}{v_e^2(v) + \omega_B^2} \left[ \vec{E} + \frac{\omega_B}{v_e(v)} \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B} + \frac{\omega_B^2}{v_e^2(v)} \frac{(\vec{E} \cdot \vec{B}) \vec{B}}{B^2} \right] \frac{\partial f_0}{\partial v},$$

gde je  $T$  temperatura teških čestica (rešetke ili neutrala),  $\delta = 2 \frac{m}{M}$  je parametar prenosa energije pri elastičnom sudaru elektrona i teške čestice ( $M$  je masa teške čestice),  $A$  je normalizacioni faktor, a  $v_e(v)$  je efektivna kolizijska frekvencija za elektrone



koji se kreću termalnom brzinom intenziteta  $v$ ; ova veličina je određena diferencijalnim presekom  $\sigma_e(v, \chi)$  za njihovo elastično rasejanje na teškim česticama formulom ( $N$  je koncentracija teških čestica):

$$v_e(v) = Nv \sigma_{tr}(v) = 2\pi Nv \int_0^\pi \sigma_e(v, \chi) (1 - \cos \chi) \sin \chi d\chi. \quad (9.5)$$

Veličina  $\sigma_{tr}(v)$ , definisana ovom relacijom, naziva se *transportni presek*. Napomenimo da se u literaturi mogu ponekad sresti pokušaji da se veličinama  $\delta$  i  $v_e(v)$  da drugačiji smisao, sa namerom da funkcija raspodele elektrona formalno zadrži oblik (9.4) i u prisustvu neelastičnih sudarnih procesa. Ipak, ova funkcija raspodele je dobijena terojski za situaciju u kojoj postoje *samo elastični sudari*.

Poznavanje funkcije raspodele  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  omogućava da se dobije praktično sva fizički interesantna informacija o nekom sistemu koji je srazmerno blizu stanja termodinamičke ravnoteže i u kome se odigravaju procesi koji se malo razlikuju od kvazistacionih. Na osnovu definicije funkcije raspodele izlazi da se *koncentracija* (broj čestica po jedinici zapremine), *srednja* (*»hidrodinamička«*) *brzina* i *temperatura* čestica izražavaju sledećim integralima po brzinama:

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{v}, \quad (9.6)$$

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{v}, \quad (9.7)$$

$$kT(\vec{r}, t) = \frac{m}{3n(\vec{r}, t)} \int [\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)]^2 f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{v}. \quad (9.8)$$

Naglasimo da gornjom relacijom definisana temperatura ima samo smisao *podesnog energetskog parametra*. Ona je formalno dovedena u vezu sa srednjom kinetičkom energijom molekula u sistemu reference u kome oni lokalno makroskopski miruju, i to relacijom  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$  koja, strogo govoreći, važi samo u stanju lokalne ili još potpunije termodinamičke ravnoteže. Govoriti o temperaturi jednog sistema koji nije u termodinamičkoj ravnoteži je krajnje uslovno, i moguće je samo u gornjem smislu.

U fizičkoj kinetici se pokazuje da se i ostale važne karakteristike sistema mogu dobiti ukoliko se poznaje funkcija raspodele. Tako, srazmerno se lako nalazi *entropija*:

$$S(t) = -k \int \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}, \quad (9.9)$$

zatim *hidrodinamički tenzor napona*:

$$p_{ik}(\vec{r}, t) = m \int (v_i - u_i)(v_k - u_k) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{v}, \quad (9.10)$$

a takođe i *vektor gustine fluksa toplotnog provođenja*:

$$q_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{3} m \int (\vec{v} - \vec{u})^2 (v_i - u_i) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{v}. \quad (9.11)$$

Ova poslednja veličina je u vezi sa tzv. *tenzorom toplotnog provođenja*

$$Q_{ijk}(\vec{r}, t) = m \int (v_i - u_i)(v_j - u_j)(v_k - u_k) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{v}, \quad (9.12)$$

koji nema neposredan fizički smisao, ali čija kontrakcija daje vektor (9.11),  $q_k = \frac{1}{3} Q_{ikk}$ . Spomenimo takođe da je ponekad celishodno iz hidrodinamičkog tenzora napona (9.10) izdvojiti izotropni deo, u skladu sa opštom formulom:

$$\mathcal{T} = \left( \frac{1}{3} \text{tr} \mathcal{T} \right) \mathcal{E} + \left[ \mathcal{T} - \left( \frac{1}{3} \text{tr} \mathcal{T} \right) \mathcal{E} \right],$$

u kojoj je  $\mathcal{T}$  ma koji simetričan tenzor,  $\text{tr} \mathcal{T}$  je njegov trag, a  $\mathcal{E}$  je jedinični tenzor. Trag tenzora napona (9.10) je (podrazumeva se sumiranje po indeksu koji se ponavlja);

$$P_{ii} = m \int (v_i - u_i)(v_i - u_i) f d^3 \vec{v} = m \int (\vec{v} - \vec{u})^2 f d^3 \vec{v} = 3n kT;$$

poslednja jednakost rezultira iz (9.8). Prema tome:

$$\begin{aligned} p_{ik} &= nkT \delta_{ik} + \left[ m \int (v_i - u_i)(v_k - u_k) f d^3 \vec{v} - nkT \delta_{ik} \right] = \\ &= -nkT \delta_{ik} + m \int \left[ (v_i - u_i)(v_k - u_k) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ik} \right] f d^3 \vec{v} = \\ &= nkT \delta_{ik} - \pi_{ik}. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Ovako uveden devijator  $\pi_{ik}$  (devijator je simetričan tenzor čiji je trag jednak nuli) zove se *tenzor viskoznosti*:

$$\pi_{ik}(\vec{r}, t) = -m \int \left[ (v_i - u_i)(v_k - u_k) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ik} \right] f d^3 \vec{v}. \quad (9.14)$$

Navedene relacije pokazuju da se zaista može dobiti vrlo potpuna informacija o posmatranom sistemu ako je poznata njegova funkcija raspodele  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ . Interesantno je, stoga, na osnovu fizičkih razmatranja i rezonovanja formulisati jednu jednačinu za njeno određivanje. Ta jednačina se zove *kinetička jednačina* i predstavlja najvažniju relaciju fizičke kinetike. Kinetička jednačina se može dobiti na dva različita načina, koje ovde možemo samo spomenuti. Prvi način se sastoji u tome da se kao polazna tačka uzme Liuvilova jednačina (3.6), i da se ona zatim integrira po potrebnim koordinatama faznog prostora sistema. Iako teorijski dobro fundiran i s formalne strane detaljno razrađen, zahvaljujući naporima niza autora među kojima se izdvajaju imena Bogoljubova i Klimontoviča, ovaj način je veoma složen. Drugi način se sastoji u korišćenju hidrodinamičkih analogija između fluida i faznih tačaka pojedinačnih čestica u  $\mu$ -prostoru, tako da se kinetička jednačina dobija u obliku jedne jednačine kontinuiteta, modifikovane s obzirom na činjenicu da zbog sudara svaka tačka  $\mu$ -prostora može biti izvor (ili ponor) faznih tačaka. Dobija se:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_j \frac{\partial f}{\partial x_j} + \frac{F_j}{m} \frac{\partial f}{\partial v_j} = I, \quad (9.15)$$

gde se podrazumeva sumiranje po indeksu koji se ponavlja. Ovde je  $F_j$  rezultanta svih spoljnih sila koje deluju na jedan molekul unutar date jedinične zapremine  $\mu$ -prostora, uključujući i Lorencovu silu (ako su čestice naelektrisane). U najvećem broju slučajeva od interesa, ove sile ili uopšte ne zavise od brzina, ili bar  $j$ -ta komponenta sile ne zavisi od  $j$ -te komponente brzine (takav slučaj je, na primer, kod Lorencove sile u magnetnom polju). Uzimajući u obzir i da su  $x_j$  i  $v_j$  nezavisne koordinate  $\mu$ -prostora, kinetičku jednačinu možemo pisati i kao:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f) + \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_j}{m} f \right) = I. \quad (9.15a)$$

Veličina  $I$  koja figuriše na desnoj strani je tzv. *kolizioni integral*. On predstavlja *efektivan* broj čestica čije su fazne tačke dospеле u uočenu jediničnu zapreminu oko tačke  $(\vec{r}, \vec{v})$  u  $\mu$ -prostoru usled sudara. Zapazimo da je kod obične jednačine kontinuiteta u hidrodinamici, desna strana jednaka nuli. Po svom smislu, kolizioni integral mora biti dat kao razlika dva člana, od kojih jedan (tzv. »apsorpcionni« član) daje broj čestica čije fazne tačke ulaze (»apsorbuju se») u uočenu jedinicu zapremine  $\mu$ -prostora u jedinici vremena usled sudara, dok drugi (tzv. »emisioni« član) daje broj čestica čije fazne tačke iz istog razloga i u istom vremenskom intervalu napuštaju uočenu zapreminu  $\mu$ -prostora (bivaju »emitovane« iz nje). Dakle, uvek je moguće pisati  $I = A - B$ .

Konkretan oblik kolizionog integrala se dobija automatski, ako se kinetička jednačina formira polazeći od Liuvilove jednačine. Kad se radi na drugi od spomenutih načina, korišćenjem hidrodinamičkih analogija, kolizioni integral se mora tražiti na osnovu dopunskih razmatranja. U ovo složeno pitanje se ne možemo ovde detaljnije upuštati; zainteresovani čitalac to može naći u udžbenicima. Jasno je da će kolizioni integral zavisiti od detalja onih sudarnih procesa koji su od važnosti u datoj sredini i, po pravilu, biće dat u obliku složenih integrala po veličinama koje karakterišu ove sudare (parametar sudara, ugao rasejanja, promena brzine i energije čestice u sudaru itd.). Ipak, postoje izvesne opšte osobine koje mora imati svaki kolizioni integral, bez obzira na svoju konkretnu matematičku formu i na tipove sudarnih procesa od interesa. Imajući u vidu činjenicu da se u sistemima *sa samo jednom vrstom čestica*, na koje se za sada ograničavamo, mogu odigravati isključivo elastični sudari (neelastični sudari bi doveli do pojave novih vrsta čestica), lako vidimo da mora biti:

$$\int I d^3 \vec{v} = 0, \quad \int m \vec{v} I d^3 \vec{v} = 0, \quad \int \frac{1}{2} m v^2 I d^3 \vec{v} = 0, \quad (9.16)$$

jer leve strane napisanih jednačina znače respektivno promene broja čestica, njihovog impulsa i njihove kinetičke energije po jedinici zapremine *običnog* prostora u jedinici vremena; te promene moraju biti jednake nuli na osnovu korespondentnih zakona konzervacije. Pored toga, kolizioni integral mora imati i izvesne opšte osobine koje su posledica spontanog odigravanja relaksacionih procesa u sistemu. Naime, ako u sistemu nema nikakvih nehomogenosti i na njegove čestice ne deluju nikakve sile, dakle ako se njegova kinetička jednačina svodi na  $\frac{\partial f}{\partial t} = I$ , onda nakon dovo-

ljno dugog vremena funkcija raspodele mora postati (9.3), bez obzira na njen oblik u početnom trenutku vremena,  $f(\vec{r}, \vec{v}, 0)$ . Možemo pisati:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = I &\Rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_M^{(00)}(\vec{v}), \quad \forall f(\vec{r}, \vec{v}, 0), \\ I = 0 &\Rightarrow f = f_M^{(00)}(\vec{v}). \end{aligned} \quad (9.17)$$

To je matematička formulacija relaksacionog ponašanja sistema.

Navedimo neke od češće korišćenih konkretnih kolizijskih integrala. Ako je gustina posmatranog sistema srazmerno mala (razređeni gas) a intermolekularne sile kratkog dometa dobija se, uz dopunske pretpostavke da je vreme u toku koga se odigrava sudar beskonačno malo i da kretanja čestica između sudara nisu korelirana (tzv. *hipoteza molekularnog haosa*), poznati *Bolcmanov kolizijski integral*:

$$I = \iint [f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_1', t) - f(\vec{r}, \vec{v}, t) f(\vec{r}, \vec{v}', t)] w d\sigma d^3 \vec{v}'. \quad (9.18)$$

Ovde su  $\vec{v}$  i  $\vec{v}'$  brzine koje su dva uočena molekula imale neposredno pre sudara, a  $\vec{v}_1$  i  $\vec{v}_1'$  su korespondente veličine neposredno posle sudara; ove četiri veličine su međusobno povezane zakonima konzervacije impulsa i kinetičke energije, što je svojstveno za elastične sudare. Veličina  $w = |\vec{v} - \vec{v}'| = |\vec{v}_1 - \vec{v}_1'|$  je intenzitet relativne brzine molekula koji se sudaraju: prema zakonima elastičnog sudara on se takođe ne menja, već se samo smer vektora  $\vec{w}$  obrće za ugao rasejanja  $\chi$ . Osobnosti sudarnog procesa su uglavnom sadržane u faktoru  $d\sigma = \sigma(w, \chi) d\Omega$ , gde je  $\sigma(w, \chi)$  diferencijalni presek rasejanja, a  $d\Omega = \sin \chi d\chi d\psi$  je element prostornog ugla unutar koga se, u odnosu na prvobitni smer, našao vektor  $\vec{w}'$  posle sudara. Zapazimo da su u gornjoj formuli argumenti  $\vec{r}$  i  $t$  u svim funkcijama raspodele isti, što odgovara očevidnom uslovu da do sudara dolazi jedino ako se dva molekula nađu u istom trenutku vremena na istom mestu.

Bolcmanov kolizijski integral se kod jonizovanih sistema (delimično ili potpuno jonizovani gas) može koristiti za opisivanje sudara između naelektrisanih i elektroneutralnih čestica, ali se ne može primeniti kod opisivanja sudara među naelektrisanim česticama. Razlog za ovu nemogućnost leži u činjenici da je kod Kulonove interakcije diferencijalni presek takav da integral po uglovima u (9.18) divergira. Za izučavanje ovih sudara se obično koristi srazmerno jednostavan *Landauov kolizijski integral*:

$$I = 2\pi L \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \right)^2 \frac{\partial}{\partial v_i} \int U_{ij} \left[ f(\vec{r}, \vec{v}', t) \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial v_j} - f(\vec{r}, \vec{v}, t) \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}', t)}{\partial v_j'} \right] d^3 \vec{v}'. \quad (9.19)$$

U napisanom izrazu se podrazumeva sumiranje po indeksima  $i$  i  $j$  koji se ponavljaju,  $L$  je jedna konstanta (tzv. *kulonovski logaritam*) koja za većinu slučajeva od interesa ima numeričku vrednost  $\sim 15$ ,  $e$  i  $m$  su naelektrisanje i masa jedne čestice, a  $U_{ij}$  je tenzor drugog reda koji zavisi od komponenata relativne brzine  $\vec{w} = \vec{v} - \vec{v}'$ :

$$U_{ij} = \frac{w^2 \delta_{ij} - w_i w_j}{w^3}. \quad (9.20)$$

Istaknimo da zbog toga što ima jednostavan oblik, ovaj kolizijski integral ne uzima u obzir izvesne efekte koji kod jonizovanih sistema mogu biti veoma značajni. Najvažniji od takvih efekata je polarizacija sredine prilikom kretanja jedne naelektrisanе čestice kroz nju. U literaturi postoje složeniji kolizijski integrali, koji uzimaju u obzir i ovakve efekte, na primer, tzv. *Silin-Lenard-Balesku kolizijski integral* (Силин, Lennard, Balescu), ali se ovde na njima nećemo zadržavati.

Spomenimo, potpunosti radi, i *Foker-Plankov kolizijski integral* (Fokker, Planck), primenljiv kod sistema u kojima se brzine čestica malo menjaju u sudarima. Ako sa  $\langle \Delta v_i \rangle$  označimo promenu  $i$ -te komponente brzine čestice pri sudaru, *usrednjenu po svim parametrima sudara*, onda se Foker-Plankov kolizijski integral može napisati kao:

$$I = -\frac{\partial}{\partial v_i} \left[ \langle \Delta v_i \rangle - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v_j} (\langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle f) \right]. \quad (9.21)$$

Interesantno je napomenuti da u literaturi postoje radovi u kojima se Landauov kolizijski integral (9.19) izvodi i iz Bolcmanovog (9.18) (tako je, u suštini, postupio i sam Landau) i iz Foker-Plankovog (9.21), mada su domeni primenljivosti ovih integrala donekle različiti.

Kao što se iz napisanih izraza vidi, kolizijski integrali su po pravilu vrlo složeni izrazi i računanje sa njima je obično skopčano sa velikim matematičkim teškoćama. Zbog toga se egzaktni kolizijski integral često zamenjuje *modelnim kolizijskim integralom*, dakle nekim izrazom srazmerno jednostavne matematičke strukture, ali koji ipak na prihvatljiv način opisuje kolizijske procese u konkretnom sistemu i, po mogućstvu, zadovoljava sve opšte uslove (9.16) i (9.17). Srazmerno široko se koriste dva takva integrala. Jedan je *Feraroov* (Ferraro), i ima oblik:

$$I = -\frac{1}{\tau} (f - f_M^{(0)}), \quad (9.22)$$

gde je  $\tau$  jedna konstanta sa dimenzijama vremena, a  $f_M^{(0)}$  je funkcija raspodele (9.2). Obično se  $\tau$  interpretira kao relaksaciono vreme. Zapišimo da ovaj kolizijski integral ne zadovoljava sve uslove (9.16) i (9.17). Pa ipak, on se veoma široko koristi, uglavnom zahvaljujući izuzetnoj matematičkoj jednostavnosti, iako, strogo govoreći, može poslužiti samo za nalaženje orijentacionih rezultata i odnosa, koji se zatim moraju preciznije izračunati na drugi način. Drugi modelni integral je *Batnagar-Gros-Krukov kolizijski integral* (Bhatnagar, Gross, Krook):

$$I = -\frac{n}{\sigma} (f - f_M) = -\frac{n}{\sigma} \left[ f - n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} (\vec{v} - \vec{u})^2} \right], \quad (9.23)$$

gde su  $n$ ,  $\vec{u}$  i  $T$  integrali funkcije raspodele  $f$ , dati jednačinama (9.6) — (9.8), a  $\sigma$  je konstanta koja takođe ima dimenzije vremena. Ovaj integral zadovoljava sve uslove (9.16) — (9.17) i stoga ima određena preimućstva nad Feraroovim.

Sve do sada rečeno se može lako generalisati za slučaj kad se sistem sastoji od *nekoliko vrsta čestica*. Za svaku vrstu čestica je tada potrebno uvesti po jednu funkciju raspodele,  $f_\alpha(\vec{r}, \vec{v}, t)$ , gde indeks  $\alpha$  označava o kojoj se vrsti čestica radi.

Za svaku od ovih funkcija treba napisati po jednu kinetičku jednačinu, analognu (9.15), odnosno (9.15 a):

$$\frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f_{\alpha}) + \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_{\alpha j}}{m_{\alpha}} f_{\alpha} \right) = I_{\alpha}. \quad (9.24)$$

Poznavanje funkcija raspodele i ovde pruža istu informaciju o sistemu kao i u slučaju jedne vrste čestica. Koncentracije  $n_{\alpha}(\vec{r}, t)$ , srednje brzine  $\vec{u}_{\alpha}(\vec{r}, t)$  i temperature  $T_{\alpha}(\vec{r}, t)$  svake vrste čestica ponaosob, dobijaju se na osnovu neposredne generalizacije jednačina (9.6) — (9.8). Isto važi i za entropije, tenzore napona i vektore toplotnog provođenja, kao što se vidi iz jednačina (9.9) — (9.14).

Kolizioni integrali  $I_{\alpha}$  zavise ovde od svih funkcija raspodele, a ne samo od korespondentnih funkcija  $f_{\alpha}$ . To je shvatljiva posledica okolnosti da se čestice uočene vrste  $\alpha$  sudaraju ne samo međusobno, već i sa česticama svih ostalih prisutnih vrsta. U sistemima male ukupne koncentracije obično se mogu razmatrati samo dvojni sudari (tzv. »aproximacija binarnih sudara«), jer je vrlo malo verovatno da će se dva molekula u momentu međusobnog sudara naći istovremeno i u polju interakcije nekog trećeg molekula (što bi bio trojni sudar). Prema tome, može se staviti:

$$I_{\alpha} = \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}, \quad (9.25)$$

gde  $I_{\alpha\beta}$  predstavlja kolizioni integral samo za sudare čestica vrste  $\alpha$  sa česticama vrste  $\beta$ . Očividno, u opštem slučaju je  $I_{\alpha\beta} \neq I_{\beta\alpha}$ . Sumiranje u (9.25) se vrši po svim vrstama česticama, uključujući i član  $I_{\alpha\alpha}$ .

Jednačine (9.16) i (9.17), koje izražavaju opšte osobine kolizionih integrala, ovde trpe izvesne modifikacije. Pošto kolizioni integrali  $I_{\alpha}$  zavise od svih funkcija raspodele, (nezavisno od toga da li se može napisati  $I_{\alpha} = \sum I_{\alpha\beta}$  ili ne), umesto (9.17) dobijamo sistem jednačina  $\frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} = I_{\alpha}$ , koji mora imati kao rešenja funkcije  $f_{\alpha}$  sa osobinom da teže termodinamički ravnotežnim Maksvelovim funkcijama sa istom temperaturom kad  $t \rightarrow \infty$ . Isto tako sistem jednačina  $I_{\alpha} = 0$  mora imati rešenja koja predstavljaju Maksvelove termodinamički ravnotežne funkcije sa istom temperaturom. Naime, stanje termodinamičke ravnoteže u ovakvom sistemu se ostvaruje tek kad se temperature svih vrsta čestica izjednače.

Što se tiče uslova tipa (9.16), oni ovde uopšte ne moraju da važe, pošto se u ovakvom sistemu mogu odigravati i neelastični sudari. Zakoni održanja ukupne mase i ukupnog impulsa zahtevaju samo da bude:

$$\sum_{\alpha} \int m_{\alpha} I_{\alpha} d^3 \vec{v} = 0, \quad \sum_{\alpha} \int m_{\alpha} \vec{v} I_{\alpha} d^3 \vec{v} = 0 \quad (9.25)$$

i to nezavisno od toga da li se u sistemu odigravaju samo elastični ili i neelastični sudari. Ukoliko se u sistemu odigravaju samo elastični sudari, možemo dodati i

analogni uslov za kinetičku energiju, koja onda takođe ostaje održana. Prema tome, za elastične sudare:

$$\int I_{\alpha} d^3 \vec{v} = 0, \quad \sum_{\alpha} \int m_{\alpha} \vec{v} I_{\alpha} d^3 \vec{v} = 0, \quad \sum_{\alpha} \int \frac{1}{2} m_{\alpha} v^2 I_{\alpha} d^3 \vec{v} = 0, \quad (9.27)$$

imajući u vidu da se brojevi pojedinih vrsta čestica u ovakvim sudarima ne menjaju.

Ranije navedeni egzaktni kolizijski integrali (9.18), (9.19) i (9.21) se lako mogu generalisati za slučaj sistema sa nekoliko vrsta čestica. U aproksimaciji binarnih sudara, kad važi jednačina (9.25), imaćemo:

$$I_{\alpha\beta} = \iint [f_{\alpha}(\vec{v}_1) f_{\beta}(\vec{v}_1') - f_{\alpha}(\vec{v}) f_{\beta}(\vec{v}')] w d\sigma_{\alpha\beta} d^3 \vec{v}', \quad (9.28)$$

$$I_{\alpha\beta} = \frac{2\pi L^{\alpha\beta}}{m_{\alpha}} \left( \frac{e_{\alpha} e_{\beta}}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{\partial}{\partial v_i} \int U_{ij} \left[ \frac{f_{\beta}(\vec{v}')}{m_{\alpha}} \frac{\partial f_{\alpha}(\vec{v})}{\partial v_j} - \frac{f_{\alpha}(\vec{v})}{m_{\beta}} \frac{\partial f_{\beta}(\vec{v}')}{\partial v_j'} \right] d^3 \vec{v}', \quad (9.29)$$

$$I_{\alpha\beta} = - \frac{\partial}{\partial v_i} \left[ \langle \Delta v_{ij} \rangle^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v_j} (\langle \Delta v_i \Delta v_j \rangle^{\alpha\beta} f_{\alpha}) \right]. \quad (9.30)$$

Batnagar-Gros-Krukov modelni kolizijski integral postaje:

$$I_{\alpha\beta} = - \frac{n_{\beta}}{\sigma_{\alpha\beta}} \left[ f_{\alpha} - n_{\alpha} \left( \frac{m_{\alpha}}{2\pi k T_{\alpha\beta}} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_{\alpha}}{2k T_{\alpha\beta}} (\vec{v} - \vec{U}_{\beta})^2} \right], \quad (9.31)$$

gde su  $\sigma_{\alpha\beta}$  opet konstante sa dimenzijama vremena, za koje se se uzima da zadovoljavaju uslove  $\frac{m_{\alpha}}{\sigma_{\alpha\beta}} = \frac{m_{\beta}}{\sigma_{\beta\alpha}}$ , a  $T_{\alpha\beta}$  su tzv. „mešovite temperature“ za koje se obično stavlja;

$$T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha} = \frac{m_{\alpha} T_{\beta} + m_{\beta} T_{\alpha}}{m_{\alpha} + m_{\beta}}. \quad (9.32)$$

Interesantno je da se navede još i jedna često korišćena modifikacija Boltzmannovog kolizijskog integrala (9.28), koja se odnosi na slučaj kad je  $m_{\alpha} \ll m_{\beta}$ . Ovakva nejednakost je ispunjena, na primer, za elektrone u metalu ili u jonizovanom gasu, a takođe i za neutrone u reaktorskom materijalu. Sa tačnošću do članova reda veličine  $\sim \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} \ll 1$ , može se tada uzeti da teške čestice u toku sudara

praktično ne menjaju brzinu ( $\vec{v}_1' \approx \vec{v}'$ ) i da intenzitet brzine lake čestice ostaje nepromenjen ( $|\vec{v}_1| \approx |\vec{v}|$ ), kao i da je  $w \approx |\vec{v}|$ . Pod tim uslovima, umesto (9.28) dobija se:

$$I_{\alpha\beta} = N v \int [f_{\alpha}(\vec{v}_1) - f_{\alpha}(\vec{v})] d\sigma_{\alpha\beta} + I'_{\alpha\beta}, \quad (9.33)$$

gde je  $N$  koncentracija teških čestica, koja se pojavila zbog integracije po  $v'$ , na osnovu (9.6), a sa  $I'_{\alpha\beta}$  je označena mala korekcija reda veličine  $\frac{m_\alpha}{m_\beta}$ , potrebna samo u onim slučajevima kad osnovni član daje rezultat jednak nuli. Zapažimo da je ovaj osnovni član *linearan* po funkciji raspodele lakih čestica  $f_\alpha$ , što znatno olakšava izračunavanje. Spomenimo takode, da je Margenau-Davidovljeva funkcija raspodele (9.4) dobijena upravo sa gornjim kolizionim integralom za elektrone.

Naglasimo, na kraju, da se integracijom kinetičkih jednačina po brzinama dobijaju *transportne jednačine* za pojedine hidrodinamičke veličine (9.6) — (9.14). Poznavanje kolizionog integrala onda omogućava izračunavanje *transportnih koeficijenata*, kao što su koeficijenti viskoznosti, toplotne i električne provodnosti itd. U udžbenicima se detaljno pokazuje kako se, množenjem kinetičkih jednačina (9.24) redom sa  $m_\alpha$ ,  $m_\alpha \vec{v}$  i  $\frac{1}{2} m_\alpha v^2$  i integracijom po brzinama, dobijaju hidrodinamičke jednačine za transport mase, impulsa i energije. Ovde ćemo navesti, radi docnijeg korišćenja, osnovne rezultate. Pri tom ćemo odmah razmotriti najopštiji slučaj, kad se sistem sastoji od nekoliko vrsta čestica, od kojih su bar neke naelektrisane, tako ćemo silu  $\vec{F}_\alpha$  po čestici prikazati u obliku:

$$\vec{F}_\alpha = \vec{F}_\alpha^* + e_\alpha (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}),$$

gde je  $\vec{F}_\alpha^* = \vec{F}_\alpha^*(\vec{r}, t)$  rezultanta svih ostalih (neelektromagnetnih) sila, za koju uzimamo da zavisi samo od prostornih koordinata i vremena. Izdvajanje magnetne Lorencove sile je neophodno, pošto ona zavisi od brzine kretanja čestice, usled čega je postupak pri računanju s njom nešto drukčiji. U spomenute transportne jednačine spadaju jednačina *kontinuiteta* (transporta mase):

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_\alpha u_{\alpha j}) = \int m_\alpha I_\alpha d^3 \vec{v}, \quad (\rho_\alpha = m_\alpha n_\alpha) \quad (9.34a)$$

jednačina *kretanja* (transporta impulsa), koja se koristi u dva alternativna oblika:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha u_{\alpha i}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_\alpha u_{\alpha i} u_{\alpha j}) &= n_\alpha F_{\alpha i}^* + n_\alpha e_\alpha [E_i + (\vec{u}_\alpha \times \vec{B})_i] - \\ &- \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} + \int m_\alpha v_i I_\alpha d^3 \vec{v}, \end{aligned} \quad (9.34b)$$

ili;

$$\begin{aligned} \rho_\alpha \left( \frac{\partial u_{\alpha i}}{\partial t} + u_{\alpha j} \frac{\partial u_{\alpha i}}{\partial x_j} \right) &= n_\alpha F_{\alpha i}^* + n_\alpha e_\alpha [E_i + (\vec{u}_\alpha \times \vec{B})_i] - \\ &- \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} + \int m_\alpha (v_i - u_{\alpha i}) I_\alpha d^3 \vec{v}, \end{aligned} \quad (9.34c)$$



i, najzad, *jednačina energije* (ili *jednačina transporta energije*), koja se takođe koristi u više alternativnih oblika, od kojih navodimo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho_{\alpha} u_{\alpha}^2 + \frac{3}{2} n_{\alpha} k T_{\alpha} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \frac{1}{2} \rho_{\alpha} u_{\alpha}^2 + \frac{3}{2} n_{\alpha} k T_{\alpha} \right) u_{\alpha j} p_{ij}^{\alpha} + \frac{3}{2} q_j^{\alpha} \right] = \\ = n_{\alpha} \vec{F}_{\alpha}^* \cdot \vec{u}_{\alpha} + n_{\alpha} \vec{e}_{\alpha} \cdot \vec{E} \cdot \vec{u}_{\alpha} + \int \frac{1}{2} m_{\alpha} v^2 I_{\alpha} d^3 \vec{v}, \end{aligned} \quad (9.34d)$$

i

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_{\alpha} k T_{\alpha}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (n_{\alpha} k T_{\alpha} u_{\alpha j} + q_j^{\alpha}) = - \frac{2}{3} p_{ij}^{\alpha} \frac{\partial u_{\alpha i}}{\partial x_j} + \frac{1}{3} \int m_{\alpha} (\vec{v} - \vec{u}_{\alpha})^2 I_{\alpha} d^3 \vec{v}. \quad (9.34e)$$

prva od ovih jednačina opisuje prenos *totalne energije*, a druga se odnosi samo na *unutrašnju*. Naglasimo da kad se radi o sistemima sa samo jednom vrstom čestica, svi članovi u prethodnim jednačinama koji sadrže kolizione integrale postaju jednaki nuli, na osnovu već iznetih osobina (9.16).

9.1. *Izračunati entropiju sistema koji se sastoji samo od jedne vrste čestica, njegov hidrodinamički tenzor napona, tenzor toplotnog provođenja i vektor gustine fluksa toplotnog provođenja, pod pretpostavkom da se taj sistem nalazi: a) u stanju lokalne termodinamičke ravnoteže sa funkcijom raspodele  $f_M(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ; i b) u stanju bliskom lokalno termodinamički ravnotežnom, sa funkcijom raspodele:*

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left[ 1 + A_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} + B_{ij} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} + C_{ijk} \frac{\partial^3}{\partial \xi_i \partial \xi_j \partial \xi_k} \right] f_M(\vec{r}, \vec{v}, t),$$

gde su  $A_i$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ijk}$  poznati koeficijenti, a  $\xi_i = \frac{v_i - u_i}{v_T}$  i  $v_T^2 = \frac{kT}{m}$ . Kakva ograničenja u pogledu ovih koeficijenata proizlaze iz jednačina (9.6)–(9.8)?

### Rešenje

a) U slučaju kad je stanje lokalno termodinamički ravnotežno, dakle kad je funkcija raspodele data jednačinom (9.1), za *gustinu entropije* (entropiju po jedinici zapremine) na osnovu (9.9) dobijamo:

$$\begin{aligned} S(\vec{r}, t) &= -k \int f_M \ln f_M d^3 \vec{v} = \\ &= -k \int \left\{ \ln \left[ n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] - \frac{m}{2kT} (\vec{v} - \vec{u})^2 \right\} f_M d^3 \vec{v} = \\ &= -kn \ln \left[ n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] + \frac{m}{2T} \int (\vec{v} - \vec{u})^2 f_M d^3 \vec{v} = \\ &= -kn \ln \left[ n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} kn. \end{aligned}$$

Ukupna entropija bi se odavde mogla dobiti integracijom po prostornim koordinatama, ali tek ako su poznate funkcije  $n(\vec{r}, t)$  i  $T(\vec{r}, t)$ .

Radeći prema formuli (9.10), za komponente hidrodinamičkog tenzora napona dobijamo:

$$\begin{aligned}
 p_{ik} &= m \int (v_i - u_i)(v_k - u_k) f_M d^3 \vec{v} = \\
 &= m v_T^5 \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_i \xi_j n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \xi^2} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3,
 \end{aligned}$$

gde su, radi pogodnosti izračunavanja, uvedene veličine  $\xi_i$  definisane u formuli zadatka, a  $\xi^2 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2$ . Pri izračunavanju napisanog integrala, treba razlikovati slučajeve  $i=j$  i  $i \neq j$ . Ako su oba indeksa jednaka, na primer  $i=j=1$ , imaćemo:

$$\begin{aligned}
 p_{11} &= m v_T^5 n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_1^2 e^{-\frac{1}{2} \xi^2} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \\
 &= \frac{mn}{2\pi \sqrt{2\pi}} v_T^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_1^2 e^{-\frac{1}{2} \xi_1^2} d\xi_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \xi_2^2} d\xi_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \xi_3^2} d\xi_3 = \\
 &= m n v_T^2 = n k T,
 \end{aligned}$$

jer je:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} x^2} dx = \sqrt{2\pi}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{1}{2} x^2} dx = \sqrt{2\pi}. \quad (9.35a)$$

Očevidno je da se isti rezultati dobijaju i za  $i=j=2$  ili  $i=j=3$ , tj. da su sva tri dijagonalna elementa hidrodinamičkog tenzora napona međusobno jednaki. Za nalaženje nedijagonalnih elemenata uzmimo, na primer  $i=1, j=2$ . Imaćemo:

$$\begin{aligned}
 p_{12} &= m v_T^5 n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_1 \xi_2 e^{-\frac{1}{2} \xi^2} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \\
 &= \frac{mn}{2\pi \sqrt{2\pi}} v_T^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_1 e^{-\frac{1}{2} \xi_1^2} d\xi_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_2 e^{-\frac{1}{2} \xi_2^2} d\xi_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \xi_3^2} d\xi_3 = \\
 &= 0,
 \end{aligned}$$

jer je:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\frac{1}{2} x^2} dx = 0. \quad (9.35b)$$

I ovde je očevidno da će i svi ostali nedijagonalni članovi imati ovu istu vrednost, tako da hidrodinamički tenzor napona postaje:

$$p_{ik} = nkT \delta_{ij},$$

i, upoređivanjem sa relacijom (9.13) zaključujemo da su u stanju lokalne termodinamičke ravnoteže komponente tenzora viskoznosti jednake nuli.

Komponente tenzora toplotnog provođenja su, prema relaciji (9.12), dati izrazom:

$$\begin{aligned} Q_{ijk} &= m \int (v_i - u_i)(v_j - u_j)(v_k - u_k) f_M d^3 \vec{v} = \\ &= mv_T^6 \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_i \xi_j \xi_k n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \xi^2} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \\ &= \frac{mn}{2\pi \sqrt{2\pi}} v_T^3 \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_i \xi_j \xi_k e^{-\frac{1}{2} \xi^2} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3. \end{aligned}$$

Razmatrajući odvojeno slučajeve kad su sva tri indeksa različita, dva jednaka a treći različit od njih, i sva tri jednaka, lako vidimo da je, zbog (9.35 b) i

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^3 e^{-\frac{1}{2} x^2} dx = 0, \quad (9.35c)$$

u svim slučajevima vrednost integrala jednaka nuli. Dakle, u stanju lokalne termodinamičke ravnoteže su sve komponente tenzora toplotnog provođenja jednake nuli. Ovo se, onda, odnosi i na komponente vektora  $q_i$  gustine fluksa toplotnog provođenja:

b) Zapazimo najpre da se funkcija raspodele lokalno termodinamički ravnotežnog stanja može izraziti kao:

$$f_M = \frac{mn}{2\pi \sqrt{2\pi} v_T^3} e^{-\frac{1}{2} \xi^2},$$

i da su joj parcijalni izvodi do trećeg reda zaključno, dati jednačinama:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_M}{\partial \xi_i} &= -\xi_i f_M, \\ \frac{\partial^2 f_M}{\partial \xi_i \partial \xi_j} &= (\xi_i \xi_j - \delta_{ij}) f_M, \\ \frac{\partial^3 f_M}{\partial \xi_i \partial \xi_j \partial \xi_k} &= (\delta_{ij} \xi_k + \delta_{ik} \xi_j + \delta_{jk} \xi_i - \xi_i \xi_j \xi_k) f_M. \end{aligned} \quad (9.36)$$

Na osnovu ovoga možemo zadanu funkciju raspodele, blisku lokalno termodinamički ravnotežnoj, napisati kao:

$$f = [1 - A_i \xi_i + B_{ij} (\xi_i \xi_j - \delta_{ij}) + C_{ijk} (\delta_{ij} \xi_k + \delta_{ik} \xi_j + \delta_{jk} \xi_i - \xi_i \xi_j \xi_k)] f_M, \quad (9.37)$$

pri čemu se podrazumeva sumiranje po indeksu koji se ponavlja. Utvrdimo odmah ograničenja u pogledu koeficijenata  $A_i$ ,  $B_{ij}$  i  $C_{ijk}$  koje spominje zadatak. Relacije (9.6) — (9.8) se, pomoću veličina kojima operišemo u ovom zadatku, mogu izraziti u obliku:

$$\int f d^3 \vec{\xi} = \frac{n}{v_T^3}, \quad \int \xi_S f d^3 \vec{\xi} = 0, \quad \int \xi^2 f d^3 \vec{\xi} = \frac{3n}{v_T^3}. \quad (9.38)$$

Ako u prvu od ovih relacija unesemo funkciju raspodele (9.37) dobijamo identitet, što je lako proveriti. Prema tome, ova relacija ne nameće nikakva ograničenja u pogledu spomenutih koeficijenata. Uzmimo sad drugu od ovih relacija:

$$\begin{aligned} \int \xi_S f d^3 \vec{\xi} &= -A_i \int \xi_i \xi_S f_M d^3 \vec{\xi} \\ &= -A_i \delta_{iS} \int \xi_S^2 f_M d^3 \vec{\xi} = -A_S \frac{n}{v_T^3}; \end{aligned}$$

pošto rezultat mora biti jednak nuli, zaključujemo da su koeficijenti  $A_i = 0$ . Treća jednačina analognim postupkom daje:

$$\frac{3n}{v_T^3} = \frac{3n}{v_T^3} + B_{ij} \delta_{ij} \frac{2n}{v_T^3},$$

pa da bi bila zadovoljena treća relacija (9.38) treba da bude:

$$B_{ij} \delta_{ij} = B_{ii} = 0,$$

tj. tenzor  $B_{ij}$  mora imati trag jednak nuli. Zapazimo da se, prema obliku funkcije raspodele (9.37) može pretpostaviti da je spomenuti tenzor *simetričan*. Prema tome,  $B_{ij}$  je *devijator*, a razmatrana funkcija raspodele se može napisati u jednostavnijem obliku:

$$f = [1 + B_{ij} (\xi_i \xi_j - \delta_{ij}) + C_{ijk} (\delta_{ij} \xi_k + \delta_{ik} \xi_j + \delta_{jk} \xi_i - \xi_i \xi_j \xi_k)] f_M \equiv (1 + \Phi) f_M; \quad (9.39)$$

koeficijenti  $C_{ijk}$  nisu ograničeni nikakvim uslovima, a  $\Phi$  je mala korekcija ( $|\Phi| \ll 1$ ), pošto posmatrana funkcija raspodele malo odstupa od  $f_M$ .

Za entropiju jedinice zapremine ovde dobijamo:

$$\begin{aligned} S(\vec{r}, t) &= -k \int f \ln f d^3 \vec{v} = \\ &= -k \int (1 + \Phi) f_M [\ln(1 + \Phi) + \ln f_M] d^3 \vec{v} \approx \\ &\approx -k \int (1 + \Phi) f_M (\Phi + \ln f_M) d^3 \vec{v} \approx \\ &\approx -k \int \Phi f_M d^3 \vec{v} - k \int (1 + \Phi) f_M \ln f_M d^3 \vec{v}. \end{aligned}$$

Pri pisanju ovih jednakosti su korišćene aproksimacije  $\ln(1+\Phi) \approx \Phi$  i  $(1+\Phi)\Phi \approx \Phi$ , koje važe za  $|\Phi| \ll 1$ . Zapažimo da je:

$$\int \Phi f_M d^3 \vec{v} = 0,$$

što je lako neposredno proveriti. Na osnovu toga nalazimo dalje:

$$\begin{aligned} S(\vec{r}, t) &= -k \int f_M \ln f_M d^3 \vec{v} - k \int \Phi f_M \ln f_M d^3 \vec{v} = \\ &= S^*(\vec{r}, t) - k \int \Phi f_M \left\{ \ln \left[ n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] - \frac{m}{2kT} (\vec{v} - \vec{u})^2 \right\} d^3 \vec{v} = \\ &= S^*(\vec{r}, t) - k \ln \left[ n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] \int \Phi f_M d^3 \vec{v} + \\ &+ \frac{1}{2} k \int \Phi f_M \xi^2 d^3 \vec{v}. \end{aligned}$$

Ovde  $S^*(\vec{r}, t)$  znači entropiju lokalno termodinamički ravnotežnog stanja (po jedinici zapremine, naravno). Drugi sabirak je ponovo jednak nuli, te dobijamo:

$$S(\vec{r}, t) = S^*(\vec{r}, t) + kn \frac{1}{4\pi \sqrt{2\pi}} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi \xi^2 e^{-\frac{1}{2} \xi^2} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3.$$

Lako se može proveriti da će zbog uslova  $B_{ii} = 0$ , korekcionni član biti jednak nuli, što znači da je razlika u entropiji između lokalnog termodinamički ravnotežnog stanja i nekog njemu bliskog stanja infinitesimala višeg reda u odnosu na  $\Phi$ . Čitaocu se ostavlja za samostalnu vežbu da ponovi prethodno izračunavanje, ali zadržavajući i članove reda veličine  $\Phi^2$ .

Za hidrodinamički tenzor napona i za tenzor toplotnog provođenja se dobijaju sledeći izrazi:

$$p_{ij} = nkT \delta_{ij} + nkT B_{ij},$$

$$Q_{ijk} = nkT v_T C_{ijk},$$

što čitalac takođe može lako samostalno proveriti. Koeficijenti  $B_{ij}$  i  $C_{ijk}$  su, dakle, u vezi sa tenzorom viskoznosti i tenzorom toplotne provodnosti.

9.2. Polazeći od opšteg oblika kinetičke jednačine (9.15), ustanoviti vezu između promene entropije sistema sa vremenom i kolizionog integrala. Razlikovati slučajeve sistema sa samo jednom vrstom i sa nekoliko vrsta čestica.

## Rešenja

Razmotrimo najpre slučaj kad sistem ima samo jednu vrstu čestica, i pođimo od kinetičke jednačine u obliku (9.15 a). Pomnožimo ovu jednačinu sa  $k \ln f d^3 r d^3 v$  pa prointegrirajmo po svim brzinama i svim prostornim koordinatama. Tako dobijamo:

$$\begin{aligned} & -k \iint \ln f \frac{\partial f}{\partial t} d^3 r d^3 v - k \iint \ln f \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f) d^3 r d^3 v - \\ & -k \iint \ln f \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_j}{m} f \right) d^3 r d^3 v = -k \iint \ln f I d^3 r d^3 v. \end{aligned}$$

Integral u prvom članu leve strane se može transformisati na sledeći način:

$$\begin{aligned} \iint \ln f \frac{\partial f}{\partial t} d^3 r d^3 v &= \iint \frac{\partial}{\partial t} (f \ln f - f) d^3 r d^3 v = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \iint f \ln f d^3 r d^3 v - \frac{\partial}{\partial t} \iint f d^3 r d^3 v = \\ &= -\frac{1}{k} \frac{dS}{dt}. \end{aligned}$$

Pri pisanju poslednjeg rezultata bila je uzeta u obzir definicija entropije (9.9) i činjenica da ona zavisi samo od vremena (parcijalni izvod po vremenu zamenjen totalnim), kao i okolnost da je  $\iint f d^3 r d^3 v = N$  ukupan broj čestica sistema, koji se sa vremenom ne menja. Analognim transformacijama će druga dva člana leve strane posmatrane jednačine dati:

$$\begin{aligned} \iint \ln f \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f) d^3 r d^3 v &= \iint \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f \ln f - v_j f) d^3 r d^3 v = \\ &= \int d^3 v \int \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f \ln f - v_j f) d^3 r = 0, \\ \iint \ln f \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_j}{m} f \right) d^3 r d^3 v &= \iint \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_j}{m} f \ln f - \frac{F_j}{m} f \right) d^3 r d^3 v = \\ &= \int d^3 r \int \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_j}{m} f \ln f - \frac{F_j}{m} f \right) d^3 v = 0. \end{aligned}$$

Jednakost napisanih izraza nuli proizlazi iz toga što funkcija raspodele mora, po svom fizičkom smislu, težiti nuli kad god se neka od njenih prostornih ili brzinskih koordinata uvećava beskonačno. Prema tome, polazna jednačina se svodi na:

$$\frac{dS}{dt} = -k \iint \ln f I d^3 r d^3 v. \quad (9.40)$$

Za izvesna razmatranja podesnije je ovaj rezultat napisati u obliku:

$$\frac{dS}{dt} = -k \int \int (\ln f + 1) I d^3 r d^3 v, \quad (9.41)$$

koji je posledica prve od osobina (9.16) kolizionog integrala kod sistema sa samo jednom vrstom čestica.

Nađeni rezultat je lako generalisati za slučaj kad sistem ima nekoliko vrsta čestica, definišući totalnu entropiju kao:

$$S(t) = -k \sum_{\alpha} \int f_{\alpha} \ln f_{\alpha} d^3 r d^3 v;$$

sumiranje se vrši po svim vrstama čestica.

Pomnožimo kinetičke jednačine (9.24) sa korespondentnim  $-k \ln f_{\alpha} d^3 r d^3 v$ , prointegrirajmo po svim koordinatama i brzinama, pa zatim prosumirajmo po svim vrstama čestica;

$$\begin{aligned} & -k \sum_{\alpha} \int \int \ln f_{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} d^3 r d^3 v - k \sum_{\alpha} \int \int \ln f_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f_{\alpha}) d^3 r d^3 v - \\ & -k \sum_{\alpha} \int \int \ln f_{\alpha} \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_{\alpha j}}{m_{\alpha}} f_{\alpha} \right) d^3 r d^3 v = -k \sum_{\alpha} \int \int \ln f_{\alpha} I_{\alpha} d^3 r d^3 v. \end{aligned}$$

Drugi i treći član leve strane opet daju nulu, iz istog razloga kao i kod sistema sa samo jednom vrstom čestica, dok prvi postaje:

$$\sum_{\alpha} \int \int \ln f_{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} d^3 r d^3 v = -\frac{1}{k} \frac{dS}{dt} - \sum_{\alpha} \int \int \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} d^3 r d^3 v,$$

što je lako proveriti. Prema tome, jednačina:

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_{\alpha} \left[ \int \int \ln f_{\alpha} I_{\alpha} d^3 r d^3 v + \int \int \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} d^3 r d^3 v \right] \quad (9.40 a)$$

je generalizacija jednačine (9.40) za slučaj sistema sa nekoliko vrsta čestica. Pritom je:

$$\begin{aligned} \int \int \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} d^3 r d^3 v &= \int \int \left[ I_{\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_j} (v_j f_{\alpha}) - \frac{\partial}{\partial v_j} \left( \frac{F_{\alpha j}}{m_{\alpha}} f_{\alpha} \right) \right] d^3 r d^3 v = \\ &= \int \int I_{\alpha} d^3 r d^3 v, \end{aligned}$$

na osnovu same kinetičke jednačine i osobine funkcije raspodele da teži nuli kad god se neka od prostornih ili brzinskih koordinata beskonačno uvećava. Tako dobijamo definitivno i:

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_{\alpha} \int \int (\ln f_{\alpha} + 1) I_{\alpha} d^3 r d^3 v. \quad (9.41 a)$$

9.3. Pokazati da kod sistema na koje se mogu primeniti kinetičke jednačine sa Bolcmanovim kolizionim integralom (9.18), entropija ne može opadati sa vremenom:

### Rešenje

Najpodesnije je početi od rezultata (9.41) prethodnog zadatka, ograničavajući se u prvi mah na sisteme sa samo jednom vrstom čestica. Stavimo u tu jednačinu Bolcmanov kolizioni integral:

$$\frac{dS}{dt} = -k \int \int \int \int (\ln f + 1) (f_1 f_1' - ff') w d\sigma d^3 \vec{v} d^3 \vec{r} d^3 \vec{v};$$

argumente funkcija raspodele smo, radi jednostavnosti pisanja, izostavili. Gornji izraz se može napisati u simetričnijem obliku, ako se zapazi da on zamenom  $\vec{v}$  i  $\vec{v}'$  ne menja vrednost, što dozvoljava da napišemo i:

$$\frac{dS}{dt} = -k \int \int \int \int (\ln f' + 1) (f_1 f_1' - ff') w d\sigma d^3 \vec{v} d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}.$$

Sabiranjem dobijenih dveju relacija i deljenjem sa dva, izlazi:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k}{2} \int \int \int \int (2 + \ln f + \ln f') (f_1 f_1' - ff') w d\sigma d^3 \vec{v} d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}.$$

S druge strane, ako parovi promenljivih  $\vec{v}_1, \vec{v}_1'$  i  $\vec{v}, \vec{v}'$  u ovoj relaciji izmene mesta, tada zbog  $d^3 \vec{v} d^3 \vec{v}' = d^3 v_1 d^3 v_1'$  i nepromenljivosti intenziteta relativne brzine u elastičnim sudarima, dobijamo dalje:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k}{2} \int \int \int \int (2 + \ln f_1 + \ln f_1') (ff' - f_1 f_1') w d\sigma d^3 \vec{v} d^3 \vec{r} d^3 \vec{v},$$

pa ako uzmemo poluzbir oba ova izraza, nalazimo:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{4} \int \int \int \int \left( \ln \frac{f_1 f_1'}{ff'} \right) (f_1 f_1' - ff') w d\sigma d^3 \vec{v} d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}.$$

Napisani integral će uvek biti veći od nule, jer je integrand uvek pozitivan. Naime, ako je  $f_1 f_1' > ff'$ , biće pozitivan i izraz u zagradi i logaritamski faktor; ako je  $f_1 f_1' < ff'$ , oba ova faktora će biti negativna. Prema tome, sigurno je uvek  $\frac{dS}{dt} > 0$ . Jedino u slučaju  $f_1 f_1' = ff'$  će biti  $\frac{dS}{dt} = 0$ . Međutim, ako je  $f_1 f_1' = ff'$ , onda je i sam Bolcmanov kolizioni integral jednak nuli, a ovo, prema (9.17), znači da se sistem nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže, dakle u stanju u kome i treba da bude  $\frac{dS}{dt} = 0$ .



Dobijeni rezultat se lako generališe za slučaj sistema sa nekoliko vrsta čestica, polazeći od (9.41 a) i od kolizionog integrala (9.28). Detalje ovog izračunavanja ostavljamo čitaocu za samostalnu vežbu.

9.4. Naći gustinu struje elektrona u poluprovodniku ili slabo jonizovanom gasu smeštenom u stacionarno električno i magnetno polje čiji pravci međusobno zaklapaju ugao  $\theta$ , pod pretpostavkom da se sudari među elektronima mogu zanemariti i da su sudari između elektrona i teških čestica elastični. Na osnovu dobijenog rezultata napisati tenzor električne provodnosti.

### Rešenje

Po uslovima zadatka, elektroni će imati Margenau-Davidovljevu funkciju raspodele (9.4 a, b). Izračunajmo gustinu struje:

$$\begin{aligned}\vec{j} &= -e \int \vec{v} f d^3 \vec{v} = -e \int \vec{v} \left[ f_0(v) + \frac{\vec{v} \cdot \vec{f}_1(v)}{v} \right] d^3 \vec{v} = \\ &= -e \int \frac{\vec{v} [\vec{v} \cdot \vec{f}_1(v)]}{v} d^3 \vec{v} = -\frac{4\pi}{3} e \int_0^\infty v^3 \vec{f}_1(v) dv.\end{aligned}$$

Poslednja jednakost se dobija ako se integrand napiše eksplicitno u komponentama, pa se zatim pređe u sferne koordinate u brzinskom prostoru ( $v_x = v \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $v_y = v \sin \vartheta \sin \varphi$ ,  $v_z = v \cos \vartheta$ ) i prointegriira po uglovima. Prema tome, na osnovu (9.4 b) eksplicitno dobijamo:

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \frac{4\pi e^2}{3m} \int_0^\infty v^3 \frac{v_e(v)}{v_e^2(v) + \omega_B^2} \left[ \vec{E} + \frac{\omega_B}{v_e(v)} \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B} + \frac{\omega_B^2}{v_e^2(v)} \frac{(\vec{E} \cdot \vec{B}) \vec{B}}{B^2} \right] \frac{\partial f_0}{\partial v} dv = \\ &= \frac{4\pi e^2}{3m} \left[ \int_0^\infty v^3 \frac{v_e(v)}{v_e^2(v) + \omega_B^2} \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \right] \vec{E} + \\ &+ \frac{4\pi e^2}{3m} \left[ \int_0^\infty v^3 \frac{\omega_B}{v_e^2(v) + \omega_B^2} \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \right] \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B} + \\ &+ \frac{4\pi e^2}{3m} \left[ \int_0^\infty v^3 \frac{\omega_B^2}{v_e(v) [v_e^2(v) + \omega_B^2]} \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \right] \frac{(\vec{E} \cdot \vec{B}) \vec{B}}{B^2},\end{aligned}\tag{9.42}$$

što se može konciznije napisati kao:

$$\vec{j} = P \vec{E} + Q \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} + R \frac{(\vec{E} \cdot \vec{B}) \vec{B}}{B^2},$$

pri čemu se značenje veličina  $P$ ,  $Q$  i  $R$  vidi upoređivanjem sa prethodnom relacijom. Odaberemo li koordinatni sistem u kome magnetno polje ima smer  $z$ -ose ( $\vec{B} = B \vec{e}_z$ ), dobijamo sledeće skalarne projekcije gornje jednačine:

$$j_x = PE_x + QE_y, \quad j_y = -QE_x + PE_y, \quad j_z = (P + R)E_z,$$

na osnovu kojih možemo napisati traženi tenzor provodnosti:

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} P & Q & 0 \\ -Q & P & 0 \\ 0 & 0 & P+R \end{pmatrix}.$$

Zapazimo da u odsustvu magnetnog polja, rezultat (9.42) se svodi na:

$$\vec{j} = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{m} \left[ \int_0^\infty \frac{v^3}{v_e(v)} \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \right] \vec{E} = (P + R) \vec{E},$$

tako da  $(zz)$ -komponenta prethodnog tenzora pokazuje da magnetno polje ne utiče na električnu provodnost u smeru svojih linija sile, što je fizički sasvim shvatljivo.

9.5. Sistem se sastoji od osnovnog gasa i lake primese, sa koncentracijama  $N$  i  $n$  respektivno, i masama jedne čestice  $M$  i  $m$  respektivno (pritom je  $n \ll N$ ,  $m \ll M$ ). Ovaj gas ispunjava prostor između dve ravne beskonačne ploče na fiksiranom rastojanju. Ploče se spolja održavaju na konstantnim ali međusobno različitim temperaturama. Kakva će biti raspodela koncentracije primesne supstance nakon uspostavljanja stacionarnog stanja? Da li će koncentracija ove supstance biti viša tamo gde je temperatura viša ili obrnuto? Smatrati da se između molekula osnovne i primesne supstance odigravaju samo elastični sudari.

### R e š e n j e

Normalu na ploče uzмимо za  $z$ -osu, i orijentišimo je ka onoj ploči koja je na višoj temperaturi, tako da u prostoru između ploča imamo  $\nabla T = \frac{\partial T}{\partial z} \vec{e}_z$ .

Funkcija raspodele primesne supstance u stacionarnom stanju će zavisiti samo od  $z$ , tako da zanemarujući malobrojne sudare između njenih molekula i uzimajući (zbog  $m \ll M$ ) kolizioni integral za sudare sa molekulima osnovne supstance u obliku (9.33), dolazimo do kinetičke jednačine u obliku:

$$v_z \frac{\partial f}{\partial z} = N v \int [f(\vec{v}_1) - f(\vec{v})] d\sigma + I'$$

gde je uzeta u obzir i mala popravka kolizionog integrala  $I'$ . U stacionarnom stanju će se funkcija raspodele primesne supstance malo razlikovati od Maksvelove (9.2), koja ovde konkretno postaje:

$$f_M^{(0)} = \dot{n}(z) \left[ \frac{m}{2\pi kT(z)} \right]^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT(z)}},$$

tako da rešenje napisane kinetičke jednačine možemo tražiti u obliku (9.4 a), koji ovde glasi:

$$f(\vec{v}) = f_M^{(0)} + \frac{v_z}{v} f^{(1)}(z, v) = f_M^{(0)} + \cos \vartheta f^{(1)}(z, v).$$

Unoseći ovaj izraz u kinetičku jednačinu, dobijamo:

$$v \cos \vartheta \left( \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial z} + \cos \vartheta \frac{\partial f^{(1)}}{\partial z} \right) = Nv \int [\cos \vartheta' f^{(1)}(z, v_1) - \cos \vartheta f^{(1)}(z, v)] d\sigma + I'.$$

U prvoj aproksimaciji možemo odbaciti član sa  $f^{(1)}$  na levoj strani i zanemariti  $I'$  na desnoj. Možemo takođe staviti  $v_1 = v$  (intenzitet brzine lake čestice se ne menja pri elastičnom sudaru). Tako nalazimo:

$$\cos \vartheta \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial z} = N f^{(1)}(z, v) \int (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) d\sigma.$$

Ovde su  $\vartheta$  i  $\vartheta'$  uglovi koje pravac brzine lake čestice (primese) zaklapa sa pravcem gradijenta temperature ( $z$ -osa!) pre i posle sudara. Na osnovu elementarnih vektorskih relacija se lako nalazi:

$$\cos \vartheta' = \cos \vartheta \cos \chi + \sin \vartheta \sin \chi \sin \psi,$$

gde je sa  $\chi$  označen ugao između  $\vec{v}$  i  $\vec{v}_1$  (ugao rasejanja), a  $\psi = \vartheta' - \vartheta$  je razlika azimutalnih uglova pravaca  $\vec{v}$  i  $\vec{v}_1$ . Dakle:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial z} &= N f^{(1)}(z, v) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (\cos \vartheta \cos \chi + \sin \vartheta \sin \chi \sin \psi - \cos \vartheta) \times \\ &\quad \times \sigma(v, \chi) \sin \chi d\chi d\psi = \\ &= -N \cos \vartheta f^{(1)}(z, v) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (1 - \cos \chi) \sigma(v, \chi) \sin \chi d\chi d\psi = \\ &= -N \cos \vartheta f^{(1)}(z, v) \sigma_{tr}(v). \end{aligned}$$

pri čemu je, u poslednjoj jednakosti, uveden transportni presek (9.5). Prema tome:

$$f^{(1)}(z, v) = -\frac{1}{N \sigma_{tr}(v)} \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial z},$$

tako da funkcija raspodele primesnih čestica ima oblik:

$$f(\vec{v}) = f_M^{(0)} - \frac{\cos \vartheta}{N \sigma_{tr}(v)} \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial z}.$$

Izračunajmo, pomoću ove funkcije, *difuzioni fluks* primesne supstance u pravcu  $z$ -ose:

$$\begin{aligned}\Gamma_z &= \int v_z f(\vec{v}) d^3\vec{v} = 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi v \cos \vartheta f_M^{(0)}(v) v^2 \sin \vartheta dv d\vartheta - \\ &= -2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi v \cos^2 \vartheta \frac{1}{N \sigma_{tr}(v)} \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial z} v^2 \sin \vartheta dv d\vartheta.\end{aligned}$$

Prvi od ovih integrala postaje jednak nuli (integracija po uglu), dok se drugi svodi na:

$$\begin{aligned}\Gamma_z &= -\frac{4\pi}{3N} \int \frac{v}{\sigma_{tr}(v)} \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial z} v^2 dv = \\ &= -\frac{1}{3N} \frac{\partial}{\partial z} \int_0^\infty \frac{v}{\sigma_{tr}(v)} (4\pi v^2 f_M^{(0)} dv) = \\ &= -\frac{1}{3N} \frac{\partial}{\partial z} \left[ n \left( \overline{\frac{v}{\sigma_{tr}(v)}} \right) \right],\end{aligned}$$

gde crta označava usrednjavanje po  $f(\vec{v})$  u uobičajenom smislu. Pri pisanju poslednje jednakosti imali smo u vidu da je  $\int_0^\infty 4\pi v^2 f_M^{(0)} dv = n(z)$ .

Podesno je modifikovati nađeni rezultat, uvođenjem pritiska gasa,  $p = (N+n)kT \approx NkT$ . Prema uslovima zadatka, pritisak se može smatrati konstantnim, pa ćemo imati;

$$\begin{aligned}\Gamma_z &= -\frac{kT}{3p} \frac{\partial}{\partial z} \left[ n \left( \overline{\frac{v}{\sigma_{tr}(v)}} \right) \right] = -kT \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{n}{3p} \left( \overline{\frac{v}{\sigma_{tr}(v)}} \right) \right] = \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{n}{3NkT} \left( \overline{\frac{v}{\sigma_{tr}(v)}} \right) \right] = -T \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{1}{T} Dn \right],\end{aligned}$$

gde smo istovremeno, u poslednjem izrazu, uveli tzv. *difuzionu konstantu*;

$$D = \frac{1}{3} \left( \overline{\frac{v}{N \sigma_{tr}(v)}} \right).$$

Smatrajući da ona zavisi od koordinate  $z$  praktično samo preko temperature, za difuzioni fluks primesne supstance dobijamo definitivno:

$$\begin{aligned}\Gamma_z &= -T \left[ \frac{D}{T} \frac{\partial n}{\partial z} + n \frac{d}{dT} \left( \frac{D}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \right] = \\ &= -D \frac{\partial n}{\partial z} - nT \frac{d}{dT} \left( \frac{D}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} =\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -D \left[ \frac{\partial n}{\partial z} + n \frac{T}{D} \frac{d}{dT} \left( \frac{D}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \right] = \\
 &= -D \left[ \frac{\partial n}{\partial z} + k_T \frac{\partial T}{\partial z} \right];
 \end{aligned}$$

ovde je:

$$k_T = n \frac{d}{dT} \ln \frac{D}{T} = n \frac{d}{dT} \ln \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{v}{3N\sigma_{tr}(v)} \right) \right], \quad (9.44)$$

tzv. *koeficijent termodifuzije*. Dobijeni rezultat pokazuje da kad se uspostavi stacionarno stanje, tj. kad bude  $\Gamma_z=0$ , imamo:

$$\frac{\partial n}{\partial z} = -k_T \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Dakle, u stacionarnom stanju se uspostavlja određeni gradijent koncentracije primesne supstance, proporcionalan postojećem (i spolja održavanom) gradijentu temperature. Napisana relacija ne omogućava, međutim, da se zaključi kako će biti usmeren gradijent koncentracije primesne supstance, pošto koeficijent termodifuzije može biti i pozitivan i negativan, što zavisi od detalja kolizionih procesa u sistemu. Ako je  $k_T > 0$ , koncentracija primesne supstance će, u stacionarnom stanju, biti viša tamo gde je temperatura viša.

9.6. *Kako glasi rešenje kinetičke jednačine sa Feraroovim kolizionim integralom, ako je  $|f - f_M^{(0)}| \ll f_M^{(0)}$  i ako se promene stanja vrše adijabatski, tako da je  $nT^{-3/2} = \text{const.}$ ? Smatrati da se sistem nalazi u polju sila nezavisnih od brzine kretanja čestica. Primeniti dobijeno rešenje na elektronski gas u spoljnom električnom polju i naći njegovu elektroprovodnost.*

### Rešenje

Koristeći Feraroov kolizioni integral (9.22), možemo kinetičku jednačinu napisati u obliku:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = -\frac{1}{\tau} (f - f_M^{(0)})$$

Pod zadanim uslovima prvi član leve strane se može zanemariti (stanje praktično stacionarno, jer se funkcija raspodele malo razlikuje od Maksvelove), a u ostalima staviti  $f \approx f_M^{(0)}$ , gde je:

$$f_M^{(0)} = n(\vec{r}) \left[ \frac{m}{2\pi kT(\vec{r})} \right]^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT(\vec{r})}}$$

(parametri raspodele  $n$  i  $T$  ne zavise od vremena). Dakle:

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{v}} = -\frac{1}{\tau} (f - f_M^{(0)}),$$

a odavde izlazi:

$$f = f_M^{(0)} - \tau \left[ \left( \vec{v} \cdot \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{r}} \right) + \left( \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{v}} \right) \right] = \\ = f_M^{(0)} \left\{ 1 - \tau \left[ \left( \vec{v} \cdot \frac{\partial \ln f_M^{(0)}}{\partial \vec{r}} \right) + \left( \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial \ln f_M^{(0)}}{\partial \vec{v}} \right) \right] \right\}.$$

Pošto je:

$$\ln f_M^{(0)} = \ln \left( \frac{m}{2\pi k} \right)^{3/2} + \ln \left( \frac{n}{T^{3/2}} \right) - \frac{mv^2}{2kT},$$

a  $nT^{-3/2}$  je, po uslovima zadatka, konstantno, imamo:

$$\frac{\partial \ln f_M^{(0)}}{\partial \vec{r}} = \frac{mv^2}{2kT^2} \nabla T, \quad \frac{\partial \ln f_M^{(0)}}{\partial \vec{v}} = -\frac{m\vec{v}}{kT},$$

tako da za funkciju raspodele nalazimo:

$$f = f_M^{(0)} \left[ 1 - \tau \frac{mv^2}{2kT^2} (\vec{v} \cdot \nabla T) + \tau \frac{1}{kT} (\vec{v} \cdot \vec{F}) \right]. \quad (9.45)$$

Ako se specijalno radi o elektronima u električnom polju, stavićemo  $\vec{F} = -e\vec{E}$  (kao i do sada,  $e = +1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$  je apsolutna vrednost naelektrisanja elektrona), tako da za funkciju raspodele  $f_e$  elektronskog gasa dobijamo:

$$f_e = f_M^{(0)} \left[ 1 - \tau \frac{mv^2}{2kT^2} (\vec{v} \cdot \nabla T) - \tau \frac{e}{kT} (\vec{v} \cdot \vec{E}) \right]. \quad (9.45 \text{ a})$$

Izračunajmo pomoću ove funkcije raspodele gustinu struje, radeći na isti način kao u zadatku 9.4. Dakle:

$$\vec{j} = -e \int \vec{v} f_e d^3 \vec{v} = -e \int \vec{v} f_M^{(0)} d^3 \vec{v} + \frac{em\tau}{2kT^2} \int \vec{v} v^2 (\vec{v} \cdot \nabla T) f_M^{(0)} d^3 \vec{v} + \\ + \frac{e^2\tau}{kT} \int (\vec{v} \cdot \vec{E}) \vec{v} f_M^{(0)} d^3 \vec{v}.$$

Prvi od ovih integrala daje nulu, dok se druga dva najlakše izračunavaju prikazivanjem vektora u obliku komponentata i prelaskom na sferne koordinate u brzinskom prostoru, slično kao u zadatku 9.4. Lako se može proveriti da se dobija:

$$\vec{j} = \frac{4\pi}{3} e \tau \left[ \frac{m}{2kT^2} \nabla T \int_0^\infty v^6 f_M^{(0)} dv + \frac{e}{kT} \vec{E} \int_0^\infty v^4 f_M^{(0)} dv \right],$$

odnosno, nakon integracije po intenzitetu brzine:

$$\vec{j} = \frac{5}{2} \frac{e \tau}{m} nk \nabla T + \frac{e^2 n \tau}{m} \vec{E}. \quad (9.46)$$

Koeficijent uz  $\vec{E}$  je, po definiciji, elektroprovodnost. Dakle, sa Feraroomim kolizionim integralom, za ovu veličinu imamo:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m},$$

a prethodni izraz za gustinu struje postaje:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + \frac{5}{2} \frac{k}{e} \sigma \nabla T.$$

Zapazimo da totalna gustina struje ima, ovde, i komponentu uslovljenu termo-električnim efektima (proporcionalnu  $\nabla T$ ).

9.7. *Generalisati rezultate prethodnog zadatka, ako se elektronski gas nalazi u konstantnom i homogenom magnetnom polju.*

### R e š e n j e

Sada treba staviti  $\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ . Međutim, ako ovaj izraz za silu uvrstimo neposredno u već nađeno aproksimativno rešenje kinetičke jednačine (9.45), konstatovaćemo da, zbog osobina mešovitog proizvoda tri vektora, magnetno polje ispada iz računa. To znači da se sa leve strane polazne kinetičke jednačine sada ne može staviti  $f \approx f_M^{(0)}$ , već se ta aproksimacija mora poboljšati. Stavićemo, dakle:

$$f = f_M^{(0)} (1 + \Phi),$$

gde je  $\Phi$  korekcija prvog reda,  $|\Phi| \ll 1$ . Uvrstimo li ovo u kinetičku jednačinu, dobijamo:

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{r}} - \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (f_M^{(0)} + \Phi f_M^{(0)}) = -\frac{1}{\tau} \Phi f_M^{(0)};$$

u prvom članu leve strane je  $\vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} (\Phi f_M^{(0)})$  odbačeno, jer zadržani sabirak

već daje rezultat različit od nule. Pošto je  $\frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{v}} = -\frac{m\vec{v}}{kT} f_M^{(0)}$ , imaćemo dalje:

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{kT} (\vec{E} \cdot \vec{v}) f_M^{(0)} - \frac{e}{m} (\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\Phi f_M^{(0)}) = -\frac{1}{\tau} \Phi f_M^{(0)},$$

pri čemu je sabirak sa  $\Phi$  odbačen i u drugom članu leve strane, iz istog razloga kao malo pre. Nalazeći izvod u trećem sabirku, dobijamo:

$$-\vec{v} \cdot \frac{\partial f_M^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \frac{e}{kT} (\vec{E} \cdot \vec{v}) f_M^{(0)} - \frac{e}{m} f_M^{(0)} (\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{v}} = -\frac{1}{\tau} \Phi f_M^{(0)},$$

odnošno, koristeći rezultate prethodnog zadatka i deleći jednačinu sa  $-\frac{1}{\tau} f_M^{(0)}$ , definitivno nalazimo:

$$-\frac{mv^2 \tau}{2kT^2} (\vec{v} \cdot \nabla T) - \frac{e\tau}{m} (\vec{v} \cdot \vec{E}) + \frac{e\tau}{m} (\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{v}} = \Phi.$$

Rešenje ove jednačine možemo tražiti u obliku:

$$\Phi = \vec{d} \cdot \vec{v} + \vec{d}' \cdot (\vec{v} \times \vec{B}),$$

gde su sa  $\vec{d}$  i  $\vec{d}'$  označena dva vektora normalna na magnetno polje i zavisna samo od intenziteta brzine. Primenjujući metodu neodređenih koeficijenata (detalje ostavljamo čitaocu za samostalan rad), nalazimo sledeći rezultat:

$$f = f_M^{(0)} \left[ 1 - \frac{\tau}{1 + \omega_B^2 \tau^2} \vec{v} \cdot \left( \vec{A} - \frac{\omega_B \tau}{B} \vec{B} \times \vec{A} \right) \right], \quad (9.47)$$

gde je:

$$\vec{A} = \frac{mv^2}{2kT^2} \nabla T + \frac{e}{kT} \vec{E}.$$

Upoređivanjem sa (9.45 a) vidimo da će važiti rezultati izvedeni u prethodnom zadatku, ako se pri tom  $\nabla T$  i  $E$  zamene sa:

$$\frac{1}{1 + \omega_B^2 \tau^2} \left( \nabla T - \frac{\omega_B \tau}{B} \vec{B} \times \nabla T \right), \quad \frac{1}{1 + \omega_B^2 \tau^2} \left( \vec{E} - \frac{\omega_B \tau}{B} \vec{B} \times \vec{E} \right),$$

respektivno.

9.8. Izvesti opšti oblik transportne jednačine za komponente tenzora napona i za komponente tenzora viskoznosti. Pretpostaviti da su sile koje dejstvuju na molekule nezavisne od brzina.



## Rešenje

Razmotrimo najpre sistem sa samo jednom vrstom čestica. Pomnožimo jednačinu (9.15 a) sa  $mv_i v_k d^3 \vec{v}$  i prointegrirajmo po svim brzinama:

$$\begin{aligned} \int m v_i v_k \frac{\partial f}{\partial t} d^3 \vec{v} + \int m v_i v_k v_j \frac{\partial f}{\partial x_j} d^3 \vec{v} + \\ + \int v_i v_k \frac{\partial}{\partial v_j} (F_j f) d^3 \vec{v} = \int m v_i v_k I d^3 \vec{v}. \end{aligned} \quad (9.48)$$

Proanalizirajmo svaki član leve strane ponaosob. Prvi daje:

$$\begin{aligned} \int m v_i v_k \frac{\partial f}{\partial t} d^3 \vec{v} &= \frac{\partial}{\partial t} \int m v_i v_k f d^3 \vec{v} = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \int m [u_i + (v_i - u_i)] [u_k + (v_k - u_k)] f d^3 \vec{v} = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left[ m u_i u_k \int f d^3 \vec{v} + m \int (v_i - u_i) (v_k - u_k) f d^3 \vec{v} \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i u_k + p_{ik}), \end{aligned}$$

pri čemu je bilo uzeto u obzir da je, očevidno:

$$\int (v_i - u_i) f d^3 \vec{v} = \int v_i f d^3 \vec{v} - u_i \int f d^3 \vec{v} = n u_i - n u_i = 0.$$

Drugi član leve strane posmatrane jednačine se može svesti na sledeći oblik:

$$\begin{aligned} \int m v_i v_j v_k \frac{\partial f}{\partial x_j} d^3 \vec{v} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \int m v_i v_j v_k f d^3 \vec{v} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \int m [u_i + (v_i - u_i)] [u_j + (v_j - u_j)] [u_k + (v_k - u_k)] f d^3 \vec{v} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ m u_j u_j u_k \int f d^3 \vec{v} + m u_i \int (v_j - u_j) (v_k - u_k) f d^3 \vec{v} + \right. \\ &+ m u_j \int (v_i - u_i) (v_k - u_k) f d^3 \vec{v} + m u_k \int (v_i - u_i) (v_j - u_j) f d^3 \vec{v} + \\ &+ m \left. \int (v_i - u_i) (v_j - u_j) (v_k - u_k) f d^3 \vec{v} \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j u_k + u_i p_{jk} + u_j p_{ik} + u_k p_{ij} + Q_{ijk}). \end{aligned}$$

U poslednjem izrazu se pojavio tenzor toplotnog provođenja (9.12). Najzad, treći član leve strane posmatrane jednačine (9.48) se svodi na:

$$\begin{aligned}
 \int v_i v_k \frac{\partial}{\partial v_j} (F_j f) d^3 \vec{v} &= \int \int dv_2 dv_3 \int_{-\infty}^{+\infty} v_j v_k \frac{\partial}{\partial v_1} (F_1 f) dv_1 + (\dots) = \\
 &= \int \int dv_2 dv_3 \left[ v_i v_k F_1 f \Big|_{v_1=-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} F_1 f (v_i \delta_{1k} + v_k \delta_{1i}) dv_1 \right] + (\dots) = \\
 &= - \int F_1 (v_i \delta_{1k} + v_k \delta_{1i}) f d^3 \vec{v} - (\dots) = \\
 &= - \int F_j (v_i \delta_{jk} + v_k \delta_{ji}) f d^3 \vec{v} = \\
 &= - \int (v_i F_k + v_k F_i) f d^3 \vec{v} = -n (u_i F_k + u_k F_i). \tag{9.49}
 \end{aligned}$$

Ovde su sa  $(\dots)$  simbolički označena još dva člana analognog oblika, ali sa indeksima  $j=2,3$ , zatim je izvršena parcijalna integracija (pointegrirani deo mora biti jednak nuli na osnovu osobina funkcije raspodele), i uzeto je u obzir da sile ne zavise od brzina, tako da se mogu izneti ispred integrala. Uzimajući sve dobijene rezultate u obzir, zaključujemo da je polazna jednačina ekvivalentna sa:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i u_k + p_{ik}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j u_k + u_i p_{jk} + u_j p_{ik} + u_k p_{ij} + Q_{ijk}) = \\
 = n (u_j F_k + u_k F_i) + \int m v_i v_k I d^3 \vec{v}. \tag{9.50}
 \end{aligned}$$

Zapazimo uzgred, da će se jednačine istog oblika dobiti i u slučaju kad se sistem sastoji od nekoliko vrsta čestica, pod uslovom da sile ne zavise od brzina. Koristeći jednačine kretanja (9.34 b, c) navedene u uvodu ove glave, može se gornja relacija dovesti na oblik u kome su eliminisani članovi koji sadrže vremenske izvode komponenta makroskopske brzine. Ostavljajući ovo čitaocu za samostalnu vežbu, navodimo samo krajnji rezultat koji se dobija:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial p_{ik}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (p_{ik} u_j + Q_{ijk}) + p_{jk} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + p_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} = \\
 = \int m (v_i - u_i) (v_k - u_k) I d^3 \vec{v}. \tag{9.51}
 \end{aligned}$$

Ako sad umesto tenzora napona uvedemo tenzor viskoznosti u skladu sa jednačinom (9.13) iz uvodnog dela, i iskoristimo jednačinu (9.34 e) za eliminisanje vremenskog izvoda temperature, nalazimo:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\pi_{ik} u_j - Q_{ijk} + q_j \delta_{ik}) - nkT \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial u_s}{\partial x_s} \right) + \\ & + \pi_{jk} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \pi_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \pi_{sj} \frac{\partial u_s}{\partial x_j} \delta_{ik} = \\ & = - \int m \left[ (v_i - u_i) (v_k - u_k) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ik} \right] I d^3 \vec{v}, \end{aligned} \quad (9.52)$$

što čitalac takođe može lako samostalno proveriti. Kao što je već spomenuto, rezultati istovetni sa poslednje dve jednačine se dobijaju i kod sistema sa većim brojem vrsta čestica. Tada ćemo za svaku vrstu čestica imati po jednu jednačinu gornjeg tipa.

9.9. *Generalisati rezultate prethodnog zadatka za slučaj kad se radi o naelektrisanim česticama u magnetnom polju.*

### Rešenje

Možemo opet poći od jednačine (9.48) prethodnog zadatka, ali stavljajući:

$$F_j = F_j^* + e [E_j + (\vec{v} \times \vec{B})_j].$$

Prva dva člana leve strane spomenute jednačine se transformišu na isti način kao i malo pre, ali se u trećem pojavljuju izvesne modifikacije, i umesto poslednje jednačnosti u relaciji (9.49) treba pisati:

$$\begin{aligned} & \int v_i v_k \frac{\partial}{\partial v_j} (F_j f) d^3 \vec{v} = - \int (v_i F_k + v_k F_i) f d^3 \vec{v} = \\ & = - \int \{ v_i [(F_k^* + e E_k) + e (\vec{v} \times \vec{B})_k] + v_k [(F_i^* + e E_i) + e (\vec{v} \times \vec{B})_i] \} f d^3 \vec{v} = \\ & = - n [u_i (F_k^* + e E_k) + u_k (F_i^* + e E_i)] - \\ & - e \int [v_i (\vec{v} \times \vec{B})_k + v_k (\vec{v} \times \vec{B})_i] f d^3 \vec{v}. \end{aligned} \quad (9.53)$$

Električno polje i sila  $\vec{F}^*$  zavise samo od koordinata i vremena, te sa članovima koji sadrže njihove komponente postupamo na isti način kao u jednačini (9.49) prethodnog

zadatka. Proanalizirajmo odvojeno poslednji sabirak u poslednjoj jednakosti (9.53), koristeći simbol Levi-Čivita za izražavanje vektorskog proizvoda:

$$\begin{aligned} R_{ik} &= -e \int [v_i (\vec{v} \times \vec{B})_k + v_k (\vec{v} \times \vec{B})_i] f d^3 \vec{v} = \\ &= -e \int (v_i \epsilon_{krs} v_r B_s + v_k \epsilon_{irs} v_r B_s) f d^3 \vec{v} = \\ &= -\frac{e}{m} B_s \left[ \epsilon_{krs} \int m v_i v_r f d^3 \vec{v} + \epsilon_{irs} \int m v_k v_r f d^3 \vec{v} \right] = \\ &= -\frac{e}{m} B_s [\epsilon_{krs} (\rho u_i u_r + p_{ir}) + \epsilon_{irs} (\rho u_k u_r + p_{kr})]. \end{aligned}$$

Ovde je iskorišćen identitet dobijen pri transformaciji člana sa izvodom po vremenu u jednačini (9.48). Pošto je  $\rho = m n$ , odavde dobijamo dalje:

$$\begin{aligned} R_{ik} &= -en (\epsilon_{krs} u_i u_r B_s + \epsilon_{irs} u_k u_r B_s) - \frac{e}{m} (\epsilon_{krs} p_{ir} B_s + \epsilon_{irs} p_{kr} B_s) = \\ &= -en [u_i (\vec{u} \times \vec{B})_k + u_k (\vec{u} \times \vec{B})_i] - \frac{e}{m} (\epsilon_{krs} p_{ir} B_s + \epsilon_{irs} p_{kr} B_s). \end{aligned}$$

Na osnovu ovoga, jednačina (9.53) postaje:

$$\begin{aligned} \int v_i v_k \frac{\partial}{\partial v_j} (F_j f) d^3 \vec{v} &= -n \{u_i [F_k^* + e E_k + e (\vec{u} \times \vec{B})_k] + u_k [F_i^* + e E_i + e (\vec{u} \times \vec{B})_i]\} - \\ &\quad - \frac{e}{m} (\epsilon_{krs} p_{ir} B_s + \epsilon_{irs} p_{kr} B_s). \end{aligned}$$

Umesto jednačine (9.50) prethodnog zadatka, ovde dobijamo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i u_k + p_{ik}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j u_k + u_i p_{jk} + u_j p_{ik} + u_k p_{ij} + Q_{ijk}) = \\ = n (u_i \bar{F}_k + u_k \bar{F}_i) + \frac{e}{m} (\epsilon_{krs} p_{ir} B_s + \epsilon_{irs} p_{kr} B_s) + \int m v_i v_k I d^3 \vec{v}, \end{aligned}$$

pri čemu je, radi kratkoće, uvedena oznaka:

$$\bar{F}_i = F_i^* + e E_i + e (\vec{u} \times \vec{B})_i.$$

Lako je sada naći i generalizacije jednačina (9.51) i (9.52), što ostavljamo za samostalno rad čitaocu. Navešćemo samo da se umesto (9.52) dobija sledeća transportna jednačina za komponente tenzora viskoznosti:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\pi_{ik} u_j - Q_{ijk} + q_j \delta_{ik}) - nkT \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial u_s}{\partial x_s} \right) + \\ + \pi_{jk} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \pi_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \pi_{sj} \frac{\partial u_s}{\partial x_j} \delta_{ik} = -\frac{e}{m} (\epsilon_{krs} \pi_{ir} B_s + \epsilon_{irs} \pi_{kr} B_s) - \\ - \int m \left[ (v_i - u_i)(v_k - u_k) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ik} \right] I d^3 \vec{v}. \end{aligned} \quad (9.54)$$

9.10. Posmatrajmo sistem koji se sastoji od jedne vrste čestica i koji se nalazi u stanju bliskom lokalnoj termodinamičkoj ravnoteži. Kakvi se izrazi dobijaju za komponente njegovog tenzora viskoznosti, ako se sudarni procesi opišu modelnim kolizionim integralom BGK? Posebno razmotriti slučaj naelektrisanih čestica u prisustvu spoljašnjeg magnetnog polja.

### Rešenje

U zadatku 9.1. bilo je pokazano da su komponente tenzora viskoznosti i toplotnog provođenja jednake nuli, ako se sistem nalazi u stanju lokalne termodinamičke ravnoteže. Možemo očekivati da će ove komponente biti vrlo male u stanju bliskom spomenutom. Biće, stoga, opravdano da se u jednačinama (9.52) i (9.54) zanemare svi članovi leve strane u kojima se komponente ovih tenzora pojavljuju. Uzimajući jednačinu (9.54) kao opštiju [za  $e=0$  ona se svodi na (9.52)] tako dobijamo:

$$\begin{aligned} nkT \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial u_s}{\partial x_s} \right) = \\ = \frac{e}{m} (\epsilon_{krs} \pi_{ir} B_s + \epsilon_{irs} \pi_{kr} B_s) + \int m \left[ (v_i - u_i)(v_k - u_k) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ik} \right] I d^3 \vec{v}, \end{aligned}$$

a ako uvedemo još poznati Navije-Stoksov tenzor:

$$N_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial u_s}{\partial x_s},$$

možemo gornju jednačinu prepisati konciznije kao:

$$nkT N_{ik} = \frac{e}{m} (\epsilon_{krs} \pi_{ir} B_s + \epsilon_{irs} \pi_{kr} B_s) + \Pi_{ik}, \quad (9.55)$$

gde su istovremeno uvedene veličine:

$$\Pi_{ik} = \int m \left[ (v_i - u_i)(v_k - u_k) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ik} \right] I d^3 \vec{v}. \quad (9.56)$$

Pošto ove veličine ne zavise od toga da li su čestice neutralne ili naelektrisane, da li je prisutno magnetno polje ili nije, izračunajmo najpre odgovarajuće integrale. Stavljajući, prema zadatku, za  $I$  izraz (9.23), dobijamo:

$$\begin{aligned} \Pi_{ik} = -\frac{mn}{\sigma} \int \left[ (v_i - u_i)(v_k - u_k) - \frac{1}{3} (\vec{v} - \vec{u})^2 \delta_{ik} \right] (f - f_M) d^3 \vec{v} = \\ = -\frac{mn}{\sigma} \left\{ \int (v_i - u_i)(v_k - u_k) f d^3 \vec{v} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \int (\vec{v} - \vec{u})^2 f d^3 \vec{v} - \right. \\ \left. - \int (v_i - u_i)(v_k - u_k) f_M d^3 \vec{v} + \frac{1}{3} \delta_{ik} \int (\vec{v} - \vec{u})^2 f_M d^3 \vec{v} \right\}. \end{aligned}$$

Pošto je na osnovu rezultata zadatka 9.1.:

$$\int m(v_l - u_l)(v_k - u_k) f_M d^3 \vec{v} = nkT \delta_{lk},$$

Iako vidimo da se članovi koji sadrže lokalno termodinamički ravnotežnu Maksve-lovu funkciju  $f_n$  poništavaju, a preostala dva daju:

$$\begin{aligned} \Pi_{ik} &= -\frac{n}{\sigma} \int m(v_i - u_i)(v_k - u_k) f d^3 \vec{v} + \frac{n \delta_{ik}}{3 \sigma} \int m(\vec{v} - \vec{u})^2 f d^3 \vec{v} = \\ &= -\frac{n}{\sigma} p_{ik} + \frac{n}{\sigma} (nkT \delta_{ik}) = \\ &= \frac{n}{\sigma} \pi_{ik} = \nu \pi_{ik}, \end{aligned}$$

pri čemu su bile iskorišćene relacije (9.8), (9.10) i (9.13) iz uvodnog dela ove glave, i uvedena je efektivna koliziorna frekvencija,  $\nu = \frac{n}{\sigma}$ . Jednačina (9.55) sa modelnim kolizionim integralom BGK postaje, dakle:

$$nkT N_{ik} = \frac{e}{m} (\epsilon_{krs} \pi_{ir} B_s + \epsilon_{irs} \pi_{kr} B_s) + \nu \pi_{ik}. \quad (9.57)$$

Dobijeni rezultat neposredno daje komponente tenzora viskoznosti za sistem koji se sastoji od elektroneutralnih čestica ili od naelektrisanih čestica u odsustvu magnetnog polja:

$$\Pi_{ik} = \frac{nkT}{\nu} N_{ik} = \sigma kT N_{ik}. \quad (9.58)$$

Ako se, pak, radi o sistemu naelektrisanih čestica u spoljašnjem magnetnom polju, iz (9.57) se dobija jedan sistem međusobno povezanih jednačina, čijim se rešavanjem mogu naći tražene komponente tenzora viskoznosti. Uzmimo, radi određenosti, koordinatni sistem u kome se z-osa poklapa sa pravcem magnetnog polja, tako da u (9.57) može biti samo  $s=3$ . Uvedemo li opet ciklotronsku frekvenciju  $\omega_B = \frac{eB}{m}$ ,

možemo posmatranu jednačinu prepisati kao:

$$\nu \pi_{ik} + \omega_B (\epsilon_{kr3} \pi_{ir} + \epsilon_{ir3} \pi_{kr}) = nkT N_{ik}. \quad (9.58)$$

Imajući na umu da simbol Levi-Čivita ima vrednost jednaku nuli ako su mu dva indeksa jednaka i uzimajući u obzir da je traženi tenzor  $\pi_{ik}$  simetričan, dobićemo sledećih šest nezavisnih jednačina:

$$\begin{aligned} \nu \pi_{11} + 2 \omega_B \pi_{12} &= nkT N_{11}, \\ \nu \pi_{12} + \omega_B (\pi_{22} - \pi_{11}) &= nkT N_{12}, \\ \nu \pi_{13} + \omega_B \pi_{23} &= nkT N_{13}, \\ \nu \pi_{22} - 2 \omega_B \pi_{12} &= nkT N_{22}, \end{aligned}$$

$$\nu \pi_{23} - \omega_B \pi_{31} = nkT N_{23},$$

$$\nu \pi_{33} = nkT N_{33}.$$

Rešenja ovih jednačina glase:

$$\pi_{11} = \frac{nkT}{\nu} \left[ \frac{2\omega_B^2 + \nu^2}{4\omega_B^2 + \nu^2} N_{11} + \frac{\nu \omega_B}{4\omega_B^2 + \nu^2} (N_{12} + N_{21}) + \frac{2\omega_B^2}{4\omega_B^2 + \nu^2} N_{22} \right],$$

$$\pi_{22} = \frac{nkT}{\nu} \left[ \frac{2\omega_B^2}{4\omega_B^2 + \nu^2} N_{11} + \frac{\nu \omega_B^2}{4\omega_B^2 + \nu^2} (N_{12} + N_{21}) + \frac{2\omega_B^2 + \nu^2}{4\omega_B^2 + \nu^2} N_{22} \right],$$

$$\pi_{33} = \frac{nkT}{\nu} N_{33},$$

$$\pi_{12} = \pi_{21} = \frac{nkT}{\nu} \left[ \frac{\nu \omega_B}{4\omega_B^2 + \nu^2} N_{11} + \frac{\nu^2}{2(4\omega_B^2 + \nu^2)} (N_{12} + N_{21}) - \frac{\nu \omega_B}{4\omega_B^2 + \nu^2} N_{22} \right],$$

$$\pi_{13} = \pi_{31} = \frac{nkT}{\nu} \left[ \frac{\nu^2}{2(\omega_B^2 + \nu^2)} (N_{13} + N_{31}) - \frac{\nu \omega_B}{2(\omega_B^2 + \nu^2)} (N_{23} + N_{32}) \right],$$

$$\pi_{23} = \pi_{32} = \frac{nkT}{\nu} \left[ \frac{\nu \omega_B}{2(\omega_B^2 + \nu^2)} (N_{13} + N_{31}) + \frac{\nu^2}{2(\omega_B^2 + \nu^2)} (N_{23} + N_{32}) \right].$$

Ova rešenja su napisana u takvom obliku, da se lako vidi da u odsustvu magnetnog polja ( $\omega_B=0$ ) ponovo dobijamo rezultat (9.58). Iz te jednačine se, uzgred rečeno, vidi i da se za *koeficijent viskoznosti* pomoću modelnog kolizionog integrala BGK

dobija  $\eta = \frac{nkT}{\nu}$ . U prisustvu magnetnog polja viskoznost dobija *tenzorsku prirodu*

i jedino komponenta  $\pi_{33}$  tenzora viskoznosti zadržava isti oblik kao i bez magnetnog polja. Ovo je fizički potpuno shvatljivo, jer je prisustvo magnetnog polja bez uticaja na transportne osobine sistema u pravcu magnetnih linija sile.

## 10. MEŠOVITI ZADACI

10.1. Naći opšti izraz za  $C_p$  i  $C_v$  kod idealnog gasa sa disperzionom relacijom (vezom između energije i intenziteta impulsa) oblika  $\epsilon = f(p)$ . Primeniti zatim dobijeni rezultat na gas iz zadatka 5.7.

10.2. Pokazati da je idealan gas koji se pokorava klasičnoj statistici normalan sistem u statističko-termodinamičkom smislu [vidi jednačinu (4.7) u uvodu za glavu 4.].

10.3. Koristeći rezultat (2.60) zadatka 2.18. pokazati da kod idealnog paramagnetika (kod koga je unutrašnja energija funkcija samo temperature) termička jednačina stanja mora biti oblika:  $M = f\left(\frac{H}{T}\right)$ .

10.4. Po analogiji sa zadatkom 9.8. formirati opšti oblik transportne jednačine za tenzor toplotnog provođenja  $Q_{ijk}$ , koji je definisan jednačinom (9.12), pod pretpostavkom da su sile koje deluju na molekule nezavisne od brzina.

10.5. Generalisati prethodni zadatak za slučaj kada se radi o naelektrisanim česticama u magnetnom polju (uporediti sa zadatkom 9.9).

10.6. Pokazati da se entropija može napisati u tzv. Gibsovom obliku:

$$S_G = -k \sum_I W_I \ln W_I,$$

gde je  $W_I$  verovatnoća da se sistem nađe u stanju sa energijom  $E_I$ .

10.7. Pokazati da je verovatnoća  $P(x)$  da molekul Bolcmanovog idealnog gasa pređe rastojanje  $x$  bez sudara sa drugim molekulima jednaka  $\lambda^{-1} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$ , gde je  $\lambda$  srednji slobodni put.

10.8. Naći temperaturu Boze-Ajnštajnovе kondenzacije kod ultrarelativističkog gasa bozona.

10.9. Kako se modifikuju jednačine Tomas-Fermijevog modela (8.11) — (8.15) za jonizovani gas, ako se pretpostavi da se na elektrone u ćeliji može primeniti Maksvel-Bolcmanova statistika? Kako u tom slučaju glasi diferencijalna jednačina za električni potencijal »samousaglašenog« polja (uporediti sa zadatkom 8.13)?



10.10. U električnom polju ravnomerno površinski naelektrisane beskonačne ravni (površinska gustina naelektrisanja  $+\sigma$ ) osciluje tačkasto naelektrisanje  $-e$  duž normale na ravan, prelazeći sa jedne strane na drugu. Nacrtati fazne trajektorije ovog kretanja i izračunati  $\oint pdq$  u funkciji energije  $E$  naelektrisanja.

10.11. Tečna faza izotopa  $\text{He}^3$  očvrstne kada se zagreva, dok se čvrsta faza topi kada se hladi. Objasniti ovo ponašanje, slično poznatoj anomaliji vode, koje se zapaža na veoma niskim temperaturama, koristeći Klauzijus-Klapeyronovu jednačinu (Clausius, Clapeyron) za krivu topljenja  $p(T)$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{TEC} - S_{CVR}}{V_{TEC} - V_{CVR}},$$

gde su  $S_{TEC}$  i  $S_{CVR}$  entropije tečne i čvrste faze. Ove entropije treba odrediti razmatrajući tečnu fazu kao jako degenerisani Fermijev gas čestica sa spinom  $s = \frac{1}{2}$  i gustinom od  $1,64 \cdot 10^{22}$  čestica po  $\text{cm}^3$ , a čvrstu fazu kao kristal u Debajevoj aproksimaciji (vidi zadatak 7.10). Uzeti pritom u obzir da postoji mali temperaturski nezavisni porast zapremine pri topljenju.

10.12. Pokazati da za magnetik koji se pokorava Kirijevom zakonu  $M = C \frac{H}{T}$  (vidi zadatak 2.21), unutrašnja energija ne može zavisiti od magnetizacije  $M$  (odnosno, od magnetnog polja  $H$ ), već mora biti samo funkcija temperature. Ako stavimo uopšte  $U = f(T)$ , kakav se rezultat dobija umesto jednačine (2.65) zadatka 2.21. za sniženje temperature pri adijabatskom razmagnetisanju?

10.13. Potencijalna energija interakcije molekula nekog realnog gasa je homogena funkcija stepena  $a$  od koordinata položaja molekula. Pokazati da termička jednačina stanja ovog gasa ima oblik:

$$pT^{-1+\frac{3}{a}} = f(VT^{-\frac{3}{a}}),$$

gde je  $f$  neka funkcija koja zavisi samo od jednog argumenta. Da li analogna tvrdnja važi i za kaloričku jednačinu stanja ovog gasa?

10.14. Zvezda iz grupe »belih patuljaka« se može razmatrati kao degenerisani Fermijev gas od  $N$  elektrona sa relativističkim energijama, koji se kreću u sistemu (»na fonu«) približno nepokretnih jezgara helijumovih atoma, pri čemu je sistem elektroneutralan. Smatrajući da su jezgra glavni nosioci sopstvene gravitacione energije čitavog sistema, odrediti maksimalno moguću masu ovakve zvezde.

10.15. Posmatrati sistem koji se sastoji od samo jedne vrste čestica. On se nalazi van polja spoljnih sila i u njemu nema nikakvih nehomogenosti. Kakvo se karakteristično vreme dobija za relaksaciju funkcije raspodele, ukoliko se kolizionni procesi u sistemu opišu modelnim kolizionim integralom BGK, datim jednačinom (9.23)? Kako se ovaj rezultat menja, ako se sistem sastoji od dve vrste čestica, tako da je umesto (9.23) potrebno uzeti (9.31)?

10.16. Pokazati da je, za Izingov model, u blizini kritične temperature  $T_c$  magnetno polje tzv. generalisano homogena funkcija oblika:

$$H\left(\lambda^{\frac{1}{\beta(\delta+1)}}\epsilon, \lambda^{\frac{1}{\delta+1}}\sigma\right) = \lambda^{\frac{\delta}{\delta+1}} H(\epsilon, \sigma),$$

gde je  $\lambda$  neka konstanta, koja u ovom problemu ima smisao malog parametra, dok su  $\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$  i  $\sigma = \frac{\bar{M}}{M_0}$  redukovana temperatura i normalizovana magnetizacija, a  $\beta$  i  $\delta$  su eksponenti koji određuju asimptotska ponašanja magnetizacije, i to  $\bar{M} \sim |\epsilon|^\beta$ , kad  $T \rightarrow T_c - 0$  pri  $H = 0$ , i slično  $\bar{M} \sim H^{\frac{1}{\delta}}$  kad  $H \rightarrow +0$  pri  $T = T_c$ . Koristiti aproksimaciju molekularnog polja.

10.17. Kako se modifikuje Maksvelova funkcija raspodele za slučaj da su molekuli posmatranog idealnog gasa relativistički? Kakvi rezultati se nalaze za srednju brzinu termalnog kretanja i za srednju kinetičku energiju u ovom slučaju?

10.18. Pretpostaviti da je za neki sistem u termodinamičkoj ravnoteži na neki način nađena kalorička jednačina stanja  $U = U(T, V)$ . Objasniti kako se na osnovu ovoga mogu izračunati termička jednačina stanja i entropija ovog sistema. Izvesti račun do kraja za jonizovani gas kod koga je:

$$U(T, V) = U_{id}(T, V) - \frac{V}{\sqrt{AT}},$$

gde  $U_{id}$  predstavlja unutrašnju energiju odgovarajućeg idealnog gasa, dok drugi član daje korekciju usled interakcije ( $A$  je konstanta).

10.19. Pri niskim temperaturama toplotni kapacitet kristala pri konstantnoj zapremini je proporcionalan trećem stepenu apsolutne temperature (Debajev zakon). Pokazati da je razlika  $C_p - C_v$  proporcionalna sedmom stepenu apsolutne temperature pod tim uslovima.

10.20. Naći vezu između pritiska  $p$  i srednje energije  $\bar{\epsilon}$  kod ultrarelativističkog idealnog Bozeovog gasa. Dobijeni rezultat uporediti sa relacijom  $p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \bar{\epsilon}$  koja važi kod ultrarelativističkog idealnog Bolcmanovog gasa.

10.21. Pretpostaviti da je termička jednačina stanja gasa analitička funkcija svojih argumenata u blizini kritične temperature  $T_c$ . Pokazati da je tada izotermna kompresibilnost ovog gasa u blizini  $T_c$  proporcionalna sa  $(T - T_c)^{-1}$ .

10.22. Naći zavisnost pritiska zasićene pare neke tečnosti od temperature u okolini date temperature  $T_0$ , pod uslovom da važi:

$$C_p^{TEC} = A - B(T - T_0)^2,$$

gde su  $A$  i  $B$  dve konstante, i da se za njenu paru može staviti  $C_p^{PARA} = \text{const}$ , pri čemu se može uzeti da se para pokorava jednačini stanja idealnog gasa. Latentna molarna toplota isparavanja na temperaturi  $T_0$  je poznata i iznosi  $\Lambda_0$ .

10.23. Pokazati da koeficijent uz član  $(\beta\mu_0)^{-4}$  u razvoju (7.51) iznosi  $-\pi^4/80$ . Kako se menjaju rezultati zadatka 7.8. ako se ovaj član uzme u obzir?

10.24. Koristeći veliki kanonski ansambl, proveriti sledeću formulu za disperziju energije sistema:

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = kT^2 \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_\mu + kT\mu \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_T,$$

kao i formulu za »korelaciju« energije i broja čestica sistema:

$$\overline{(E - \bar{E})(N - \bar{N})} = kT \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu} \right)_T.$$

10.25. Termička jednačina stanja za neke sisteme ima tzv. Grinajzenov oblik:

$$p = -\frac{dU_0}{dV} + \frac{\gamma}{V}(U - U_0),$$

gde je  $U_0(V)$  unutrašnja energija sistema na apsolutnoj nuli, a  $\gamma$  je Grinajzenov faktor koji može zavisiti samo od zapremine sistema  $V$ . Pokazati da ako toplotni kapacitet  $C_V$  ovakvih sistema teži nuli kad  $T \rightarrow 0$ , onda entropija na apsolutnoj nuli može biti samo konstanta nezavisna od spoljnih parametara.

10.26. Satelit sfernog oblika i glatke površine kreće se oko Zemlje na takvim visinama da je radijus satelita mnogo manji od srednjeg slobodnog puta molekula atmosfere (ali je mnogo veći od radijusa samih molekula). Pretpostavljajući da deo atmosfere kroz koji se kreće ovaj satelit možemo smatrati kao idealan gas temperature  $T$  i da su sudari molekula sa satelitom idealno elastični, odrediti silu otpora koja deluje na satelit.

10.27. Koristeći činjenicu da formalizam mikrokanonskog i kanonskog ansambla moraju u rezultatu dati isto termodinamičko ponašanje sistema, pokazati za sisteme sa velikim brojem čestica  $N$  kod kojih entropija ima oblik  $S = \text{const} \cdot N E^\gamma$  ( $0 < \gamma < 1$ ) važi treći zakon termodinamike. Ovde je  $E$  energija sistema, merena od osnovnog stanja.

10.28. Ako se gas pokorava Van der Valsovoj jednačini stanja, onda pri malim gustinama (malim pritiscima) postoji samo jedna temperatura inverzije (vidi zadatak 2.11), dok pri većim gustinama postoje dve takve temperature. Dokazati.

10.29. Za idealan nerelativistički gas koji ima disperzionu jednačinu (vezu između energije i intenziteta impulsa) datu u zadatku 5.7. naći broj udara u jedinici vremena o jedinicu površine zida suda (uporediti sa zadatkom 5.8).

10.30. Koristeći  $T-p$  raspodelu [vidi formule (6.13) — (6.18)] odrediti vezu između disperzije energije sistema  $\overline{(E - \bar{E})^2}$  i specifične toplote pri konstantnom pritisku.

10.31. Sistem se sastoji od  $N$  čestica koje interaguju kao »tvrde sfere« radijusa  $d$ . Čestice se kreću na odsečku dužine  $V$ . Izračunati konfiguracioni integral sistema (vidi zadatak 5.14) i naći kaloričku jednačinu stanja u termodinamičkom limesu,  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = \text{const}$ .

10.32. U jednom jednostavnom modelu, atomsko jezgro se aproksimira kao skup fermiona od kojih se svaki nalazi u polju harmonijske sile i ima dozvoljene energetske nivoe  $\varepsilon_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar \omega$ , gde je  $n=0, 1, 2, \dots$ , pri čemu je degenerisanost ovih nivoea  $g_n = 2(n+2)(n+1)$ . Izračunati srednji broj nukleona u jezgru u ovom modelu. Izračunati takođe energiju koju bi upadni proton morao saopštiti jezgru da bi se njegovi nukleoni počeli ponašati kao Bolcmanov gas.

10.33. Pokazati da dvodimenzionalni Fermijev i Bozeov gas imaju jednake toplotne kapacitete  $C_V$ .

10.34. Uporediti odnose između srednje i najverovatnije energije kod idealnog nerelativističkog gasa sa Drojvešteinovom i sa Maksvelovom funkcijom raspodele vidi zadatke 2.30 i 2.39).

10.35. Pokazati da je kod idealnog Fermijevog gasa razlika:

$$p - \bar{N} \frac{kT}{V}$$

uvek nenegativna, dok kod idealnog Bozeovog gasa ista razlika nikad nije veća od nule. Pod  $\bar{N}$  podrazumevamo srednji broj čestica.

10.36. Posmatrati sistem koji se sastoji od osnovnog gasa i lake primese i koji se nalazi u blizini stanja termodinamičke ravnoteže (uporediti zadatak 9.5). Pokazati da  $\varepsilon_{k\sigma}$  se u kinetičkoj jednačini za funkciju raspodele primese u prvoj aproksimaciji zanemari  $I'$ , onda se rešenje te kinetičke jednačine može tražiti u obliku reda po sfernim funkcijama, tj. da su sferne funkcije svojstvene funkcije operatora:

$$I(f) = Nv \int [f(\vec{v}_1) - f(\vec{v})] d\sigma.$$

10.37. Prema kvantnoj mehanici, srednje rastojanje elektrona od jezgra u atomu vodonika iznosi  $a_n = n^2 \hbar^2 / m_e c^2$  ( $n=1, 2, \dots$ ), dok su korespondentne energije elektrona  $E_n = -m_e e^4 / 2 n^2 \hbar^2$ , a degenerisanost ovih stanja je  $g(E_n) = 2 n^2$  pod uslovom da je atom *slobodan*. Pokazati da statistička suma divergira. Međutim, kad bismo pretpostavili da je elektron vezan za jezgro kao linearan harmonijski oscilator, tj. da su njegove energije  $\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ ), a srednje rastojanje od jezgra jednako nuli, dobili bismo za statističku sumu konačnu veličinu. Objasniti ove rezultate na osnovu definicije kanonskog ansambla i Gibbsove tereme.

10.38. U sudu zapremine  $V$  postoji  $N$  privlačnih centara kratkog dometa (potencijalnih jama), fiksiranih položaja. Pored toga se u ovom sudu mogu naći bozoni, koji mogu biti ili slobodni (energija jednaka kinetičkoj energiji) ili vezani za jedan od centara (energija veze iznosi  $-\gamma$ ; svaki centar ima samo jedan energetski nivo). Naći vezu između srednjeg broja bozona i njihovog hemijskog potencijala. Kako se menjaju dobijeni rezultati ako su u pitanju fermioni umesto bozona?



## LITERATURA

- Ансельм, А. И., *Основы статистической физики и термодинамики*, изд. Наука, Москва, 1973.
- Базаров, И. П., *Термодинамика*, изд. Государственное издательство Физико-математической литературы, Москва, 1961.
- Залевский, К., *Феноменологическая и статистическая термодинамика*, изд. Мир, Москва, 1973.
- Гречко, Л. Г., Сугаков, В. И. Томасевич, О. Ф., Федоренко, А. М., Сенкевич, А. А. (научный редактор), *Сборник Задач по теоретической физике*, изд. Высшая школа, Москва, 1972.
- Зубарев, Д. Н., *Неравновесная статистическая термодинамика*, изд. Наука, Москва, 1971.
- Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М., *Статистическая физика*, изд. Наука, Москва, 1964.
- Левич, В. Г., *Курс теоретической Физики*, том I, изд. Наука, Москва, 1969.
- Ноздрев, В. Ф., *Курс термодинамики*, изд. Высшая школа, Москва, 1961.
- Ноздрев, В. Ф., Сенкевич, А. А., *Курс статистической физики*, изд. Высшая школа, Москва, 1965.
- Радужкевич, Л. В., *Курс статистической физики*, изд. Просвещение, Москва, 1968.
- Терлецкий, Я. П., *Статистическая физика*, изд. Высшая школа, Москва, 1966.
- Толпыго, К. Б., *Термодинамика и статистическая физика*, изд. Издательство Киевского университета, Киев, 1966.
- Callen H. B., *Thermodynamics*, izd. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.
- Gibbs, J. W., *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, izd. Dover Publications, Inc., New York, 1960.
- Goldsmid, H. J., editor, *Problems in Solid State Physics*, izd. Pion Limited, London, 1968.
- Huang, K., *Statistical Mechanics*, izd. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
- Isihara, A., *Statistical Physics*, izd. Academic Press, New York, 1971.
- Kestin, J., Dorfman, J. R., *A Course in Statistical Thermodynamics*, izd. Academic Press, New York, 1971.
- Khinchin, A. K., *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, izd. Dover Publications, Inc., New York, 1949.
- Kittel, C., *Elementary Statistical Physics*, izd. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.
- Kubo, R., *Statistical Mechanics*, izd. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965.
- Kubo, R., *Thermodynamics*, izd. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968.

Landsberg, P. T., editor, *Problems in Thermodynamics and Statistical Physics*, izd. Pion Limited, London, 1971.

Mandl, F., *Statistical Physics*, Izd. John Wiley and Sons, Inc., London, 1971.

Morse, P. M., *Thermal Physics*, izd. W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.

Mušicki, Đ., *Uvod u teorijsku fiziku, I*, izd. Zavod za izdavanje udžbenika SRS, Beograd, 1964.

Pathria, R. K., *Statistical Mechanics*, izd. Pergamon Press, Oxford, 1972.

Pippard, A. B., *Classical Thermodynamics*, izd. Cambridge University Press, Cambridge, 1961.

Schrödinger, E., *Statistical Thermodynamics*, izd. Cambridge University Press, Cambridge, 1967.

Stanley, H. E., *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, izd. Oxford University Press, Oxford, 1971.

Ter Haar, D., Wergeland, H., *Elements of Thermodynamics*, izd. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1966.

Thompson, C. J., *Mathematical Statistical Mechanics*, izd. The Macmillan Company New York, 1972.

