9. Twierdzenie o ekwipartycji energii (wyprowadzenie i przykłady).

Weźmy układ opisywany za pomocą jego f współrzędnych uogólnionych $q_1,\ldots,q_\mathrm{f}$ i odpowiednich pędów uogólnionych $p_1,\ldots,p_\mathrm{f}$. Energia takiego układu E jest wówczas funkcją tych zmiennych: $E=E(q_1,\ldots,p_\mathrm{f})$. Często energię możemy przedstawić w postaci $E=\varepsilon(p_\mathrm{i})+E'(q_1,\ldots,p_\mathrm{f})$, gdzie ε_i jest funkcją jedynie jednej zmiennej, np. określonego pędu p_i, a E' zależy od wszystkich pozostałych zmiennych z wykluczeniem tej zmiennej p_i.

Załóżmy, że badany układ znajduje się w równowadze cieplnej ze zbiornikiem ciepła o temperaturze bezwzględnej T. Jaka jest wówczas wartość średniego przyczynku energii pochodzącego od ε_i?

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{i}=\frac{\int e^{-\beta E(q_1,\ldots,p_\mathrm{f})}\varepsilon_\mathrm{i}\,\mathrm{d}q_1,\ldots,\mathrm{d}p_\mathrm{f}}{\int e^{-\beta E(q_1,\ldots,p_\mathrm{f})}\mathrm{d}q_1,\ldots,\mathrm{d}p_\mathrm{f}}$$

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{i}=\frac{\int e^{-\beta E(\varepsilon_\mathrm{i}+E')}\varepsilon_\mathrm{i}\,\mathrm{d}q_1\ldots\mathrm{d}p_\mathrm{f}}{\int e^{-\beta E(\varepsilon_\mathrm{i}+E')}\mathrm{d}q_1\ldots\mathrm{d}p_\mathrm{f}}=\frac{\int e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\varepsilon_\mathrm{i}\mathrm{d}p_\mathrm{i}\cdot\int e^{-\beta E'}\mathrm{d}q_1\ldots\cancel{\mathrm{d}p_\mathrm{i}}\ldots\mathrm{d}p_\mathrm{f}}{\int e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\mathrm{d}p_\mathrm{i}\cdot\int e^{-\beta E'}\mathrm{d}q_1\ldots\cancel{\mathrm{d}p_\mathrm{i}}\ldots\mathrm{d}p_\mathrm{f}}=$$

$$=\frac{\int e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\varepsilon_\mathrm{i}\mathrm{d}p_\mathrm{i}}{\int e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\mathrm{d}p_\mathrm{i}}=\frac{-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\int e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\varepsilon_\mathrm{i}\mathrm{d}p_\mathrm{i}\right)}{\int e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\mathrm{d}p_\mathrm{i}}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\varepsilon_\mathrm{i}\mathrm{d}p_\mathrm{i}$$

Zastanówmy się teraz nad takim szczególnym przypadkiem, kiedy ε_i jest funkcją kwadratu p_i, jak to jest w przypadku, gdy ε_i przedstawia energię kinetyczną.

Załóżmy więc, że ε_i ma postać $\varepsilon_\mathrm{i}=bp_\mathrm{i}^{\,2}$, b - stała dowolna (np. $\varepsilon_i=\frac{p_\mathrm{i}^{\,2}}{2m}$)

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{i}=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\mathrm{d}p_\mathrm{i}=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta bp_\mathrm{i}^{\,2}}\mathrm{d}p_\mathrm{i}=\beta^{-\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-by^2}\mathrm{d}y$$

zatem

$$\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\varepsilon_\mathrm{i}\mathrm{d}p_\mathrm{i}\right)=-\frac{1}{2}\ln\beta+\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-by^2}\mathrm{d}y\right)$$

$$\bar{\varepsilon}_\mathrm{i}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon_\mathrm{i}}\varepsilon_\mathrm{i}\mathrm{d}p_\mathrm{i}\right)\right]=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{2}\ln\beta\right)=\frac{1}{2\beta}$$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2}kT$$

Jeżeli układ znajduje się w stanie równowagi w temperaturze bezwzględnej T, to każdy wyraz niezależny we wzorze na energię zawierający kwadrat pędu lub współrzędnej ma tę samą średnią wartość równą $\frac{1}{2}kT$.

Przykład 1 Gaz doskonały

Cząsteczki gazu 1-atomowe

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^{\,2} + p_y^{\,2} + p_z^{\,2}\right) \Rightarrow 3\cdot\frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

$$\bar{\varepsilon}^{\,\mathrm{mol}} = \frac{3}{2}N_A kT = \frac{3}{2}RT$$

$$c_V^{mol} = \frac{3}{2}R; \qquad c_p^{\mathrm{mol}} = c_V^{\mathrm{mol}} + R = \frac{5}{2}R; \qquad \kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{5}{3} \approx 1{,}67$$

Cząsteczki gazu 2-atomowe

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^{\,2} + p_y^{\,2} + p_z^{\,2}\right) + \frac{1}{2I}\left(L_1^{\,2} + L_2^{\,2}\right)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$$

$$\bar{\varepsilon}^{\,\mathrm{mol}} = \frac{5}{2}RT; \qquad c_V^{\mathrm{mol}} = \frac{5}{2}R; \qquad c_p^{\mathrm{mol}} = \frac{7}{2}R; \qquad \kappa = \frac{7}{5} = 1{,}4$$

Cząsteczki gazu 3 lub więcej-atomowe (wieloatomowe)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^{\,2} + p_y^{\,2} + p_z^{\,2}\right) + \frac{L_1^{\,2}}{2I_1} + \frac{L_2^{\,2}}{2I_2} + \frac{L_3^{\,2}}{2I_3}$$

$$\bar{\varepsilon}^{\,\mathrm{mol}} = \frac{6}{2}RT$$

$$c_V^{\mathrm{mol}} = 3R; \qquad c_p^{\mathrm{mol}} = 4R; \qquad \kappa = \frac{4}{3} = 1{,}33$$

Przykład 2

Ruchy Browna – chaotyczne ruchy większych cząstek w zawiesinach

$$\frac{\overline{p_x^{\,2}}}{2m} = \frac{1}{2}kT\,; \qquad \frac{m\overline{V_x^2}}{2} = \frac{1}{2}kT\,; \qquad \overline{V_x^{\,2}} = \frac{kT}{m} \neq 0$$

$\overline{V_x^2} \neq 0$ stąd wniosek, że cząsteczka zawsze jest w ruchu.

Przykład 3 (Oscylator harmoniczny)

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}p_x^{\,2} + \frac{1}{2}\alpha x^2\,; \qquad F_x = -\alpha x$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT \qquad \text{energia oscylatora}$$

Ciało stałe jako zbiór oscylatorów trójwymiarowych: $\bar{\varepsilon} = 3kT$; $\overline{E}^{\,\mathrm{mol}} = 3RT$

$$c_V^{\mathrm{mol}} = 3R \approx 25\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}$$

Prawo Dulonga - Petita:

Wszystkie ciała stałe mają molowe ciepło właściwe równe 25 $\mathbf{\frac{J}{mol\cdot K}}$

Prawo to powinno być słuszne dla zbioru oscylatorów harmonicznych w przybliżeniu wysokotemperaturowym. Dosyć dobrze zgadza się z doświadczeniem, za wyjątkiem niektórych substancji, np.:

krzem – 20 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}$

diament – 6 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}$

Odstępstwa mogą być spowodowane poprawkami anharmonicznymi, które stają się szczególnie istotne w wysokich temperaturach.