Termodynamika z elementami fizyki statystycznej

Tydzień 11 (19 maja 2023)

Kombinatoryka, mikrostany, entropia układu izolowanego

Zadanie 1

Gęstość rozkładu prawdopodobieństwa masy truskawek z transportu jest zadana wzorem:
$dN = A \cdot m^2 \cdot \exp(-m/M) \cdot dm = f(m) \cdot dm$, gdzie parametr $M = 30\,\mathrm{g}$.

a) Wyznacz stałą A.
b) Gdzie leży maksimum rozkładu $f(m)$? Jaka jest średnia waga truskawki?
c) Kontrahent potrzebuje truskawek o masach zawartych pomiędzy 27 g a 33 g. Jaki procent truskawek możemy mu sprzedać? Oszacować wynik jako $f(m) \cdot \Delta m$ i porównać z wynikiem dokładnym otrzymanym przez całkowanie $f(m)$.

Pomocnicza całka

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n!/a^{n+1}$$

Rozwiązanie: Normalizacja:

$$1 = \int_0^\infty f(m)\mathrm{d}m = 2A\,M^3$$

czyli $A = 1/(2M^3)$.
Maksimum, z warunku $f'(m) = 0$ jest dla $m = M$.

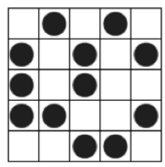
Średnia masa truskawki to:

$$\int_0^\infty m f(m)\,\mathrm{d}m = 3M$$

Udział truskawek w pożądanym zakresie mas to:

$$\frac{1}{2\,30^3}\int_{27}^{33} m^2 e^{-m/30} dm/2\cdot \simeq 0.0367$$

Zadanie 2



Znaleźć liczbę mikrostanów w układzie układu N nierozróżnialnych kulek rozmieszczonych w pudełku z V przegródkami (V oraz N definiują makrostan układu). Wykonać obliczenia dla $V = 20$ i $N = 10$ za pomocą ścisłego wzoru oraz przybliżając wynik używając wzór Stirlinga: $n! \approx \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$.

Rozwiązanie: Liczba kombinacji czyli na ile sposobów można wybrać pozdbiór N elementowy w V-elementowym

$$\binom{V}{N} = \frac{V!}{N!(V-N)!} = 184756$$

Ze wzorzu Stirlinga:

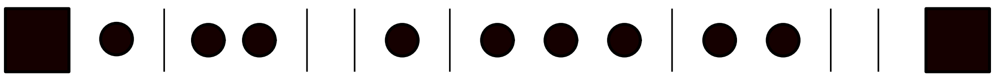
$$\binom{V}{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{20}{10^2}}\frac{20^{20}}{10^{20}} = 187078.97$$

Zadanie 3

Rozważyć układy N niezależnych cząstek:

a) klasycznych,
b) kwantowych o spinie całkowitym (tj. bozonów),
c) kwantowych o spinie połówkowym (tj. fermionów).

Zakładając, że pojedyncza cząstka może przebywać w R stanach jednocząstkowych, obliczyć ile wynosi liczba mikrostanów każdego z wymienionych układów.
Rozwiązanie: Klasycznie, cząstki są rozróżnialne, każda niezależnie zajmuje jeden z R stanow czyli łącznie R^N. Bozony mogą zajmować te same stany i są nierozróżnialne. Najprościej uszeregować cząstki (kulki) i granice kolejnych stanów (kreski), jak na rysunku. Wtedy wybieramy pozycje N kulek na $N+R-1$ możliwości (jednej kreski nie ma bo są ściany). Na rysunku pokazany jest przypadek $N = 9$ i $R = 8$ (czyli 7 kresek). Stany są jednoznacznie obsadzone przez kolejne liczby kulek $1, 2, 0, 1, 3, 2, 0, 0$.



Daje to liczbę stanów:

$$\binom{N+R-1}{N}$$

Fermiony mogą obsadzać stany jednocząstkowe pojedynczo, a liczba konfiguracji to:

$$\binom{R}{N}$$

Zadanie 4
Rozważyć układ składający się z dwóch odizolowanych od siebie części: A oraz B, z których każda zawiera dwie rozróżnialne cząstki mogące przebywać w dyskretnych stanach energetycznych o energiach będących całkowitą wielokrotnością ε. Niech energie podukładów wynoszą odpowiednio $E_A = 5\,\varepsilon$ i $E_B = \varepsilon$.

a) Obliczyć ile wynosi liczba mikrostanów $\Omega_{A \cdot B}$ opisanego układu.
b) Jaka będzie liczba mikrostanów Ω_{A+B} tego układu, jeśli dopuścimy swobodny przepływ energii pomiędzy podukładami A i B (tzn. usuniemy adiabatyczną przegrodę pomiędzy podukładami)?
c) Przyjmując postulat, że w równowadze termodynamicznej wszystkie mikrostany realizujące dany makrostan układu izolowanego są jednakowo prawdopodobne, obliczyć jakie jest prawdopodobieństwo, że po usunięciu przegrody energia podukładu A wzrośnie?
d) Jaki podział energii między podukładami A i B jest najbardziej prawdopodobny (tzn. odpowiada stanowi równowagi układu $A + B$)?

Rozwiązanie: $E_A = q_A\epsilon$, $E_B = q_B\epsilon$, $q_A = q_{A1} + q_{A2}$, $q_B = q_{B1} + q_{B2}$ $q_{A12,B12} \geqslant 0$ dla całkowitych q.
Wtedy $\Omega_A = 6$, $\Omega_B = 2$, czyli $\Omega_{A \cdot B} = 6 \cdot 2 = 12$. Do obliczenia Ω_{A+B} zakładamy dowolne stany relaizujące $q = q_A+q_B = 6$. Jest to taka sam sytacja jak w zad 3b, dla $N = q$ i $R = 4$ czyli $\Omega_{A+B} = 84$. Prawdopodobieństwo $q_A = 6$ wynosi $7/84 = 1/12$ bo 7 stanów daje $E_A = 6$, w wszystkie są równie prawdopodobne. Najbardziej prawdopodobne jest $q_A = 3$ bo liczba stanów jest $4 \cdot 4 = 16$, czyli $p = 16/84 = 1/3$. Dla porównania $p(q_A = 2) = p(q_A = 4) = 5 \cdot 3/84 = 5/28$ oraz $p(q_A = 1) = p(q_A = 5) = 6 \cdot 2/84 = 1/7$ a $p(q_A = 6) = p(q_A = 0) = 7/84 = 1/12$
Entropia $S = k \ln \Omega$ gdzie k – stała Boltzmanna.

Zadanie 5
Model Einsteina drgań sieci krystalicznej ciał stałych (model nieoddziałujących oscylatorów)
Rozważyć układ N rozróżnialnych cząstek, z których każda może przebywać w dyskretnych stanach energetycznych o energiach będących całkowitą wielokrotnością pewnego ε (tzn. 0, ε, $2\,\varepsilon$, $3\,\varepsilon$, etc.) — czyli że są one kwantowymi oscylatorami harmonicznymi. Wyprowadzić wzór na liczbę możliwych stanów (mikrostanow) $\Omega(N, q)$ tego układu realizujących warunek, że całkowita energia układu wynosi $E = q \cdot \varepsilon$. Wykonaj przybliżone obliczenia dla $N = 30$ i $q = 30$ przy zastosowaniu wzoru Stirlinga i podaj entropię układu.

Rozwiązanie: Liczymy jak w zad 3b, zamieniając $N \to R$ $q \to N$ tj.

$$\Omega = \binom{N+q-1}{q}$$

W przybliżeniu:

$$S = k \ln \Omega \simeq k[(N + q - 1)ln(N + q - 1) - q \ln q - (N - 1) \ln(N - 1)]$$

Zadanie 6
Rozważyć dwa mogące wymieniać energię układy zawierające N cząstek każdy: $N_A = N_B = N$, o całkowitej energii równej $q_A \cdot \varepsilon + q_B \cdot \varepsilon = q \cdot \varepsilon$ (gdzie ε jest pewnym kwantem energii). Stosując model nieoddziałujących oscylatorów oraz zakładając że energia obu podukladów jest duża ($q_i \gg N$), pokazać, że:

a) całkowita liczba mikrostanów układu $\Omega_{tot} = \Omega_A \cdot \Omega_B$ ma maksimum dla $q_A = q_B = q/2$,

b) Ω_{tot} w okolicy swego maksimum jest funkcją Gaussa parametru x (gdzie: $q_A = \dfrac{q}{2} + x$ oraz $q_B = \dfrac{q}{2} - x$), której względna szerokość jest rzędu $1/\sqrt{N}$.

Rozwiązanie: Jak w poprzednim zadaniu

$$\Omega_A = \binom{N + q_A - 1}{q_A}, \; \Omega_B = \binom{N + q_B - 1}{q_B}$$

Zauważmy że $\Omega_A \Omega_B$ zwiększa się gdzy wyrównujemy q dla $q'_A = q_A + 1$, $q'_B = q_B - 1$ oraz $q'_B \geqslant q_A$ (co jednocześnie oznacza $q_B \geqslant q'_A$) mamy

$$\Omega'_A \Omega'_B = \Omega_A \Omega_B \frac{(N + q_A) q_B}{(N + q'_B) q'_A} \geqslant \Omega_A \Omega_B$$

bo

$$\frac{N-1}{q'_A} \geqslant \frac{N-1}{q_B}$$

skąd po dodaniu 1 do obu stron

$$\frac{N + q_A}{q'_A} \geqslant \frac{N + q'_B}{q_B}$$

Podobnie, stosując wzór Stirlinga

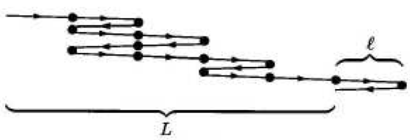
$$\ln \Omega_{tot} = (N - 1 + q/2 + x) \ln(N - 1 + q/2 + x) + (N - 1 + q/2 - x) \ln(N - 1 + q/2 - x)$$
$$-(q/2 + x) \ln(q/2 + x) - (q/2 - x) \ln(q/2 - x) + C$$

gdzie C jest stałą. Zakładając małe x, rozwijając $(y + x) \ln(y + x) \simeq y \ln y + x(1 \ln y) - x^2/2y$ dla małych x otrzymamy

$$\ln \Omega_{tot} \simeq C - 2x^2/q + 2x^2/(2N - 2 + q) \simeq C - 4x^2(N-1)/q^2$$

dla $N \ll q$. Wariancja $\langle\langle x^2 \rangle\rangle \sim q^2/8N$

Zadanie domowe 1



Obliczyć entropię jednowymiarowego łańcucha przedstawionego na rysunku, przy założeniu, że składa się on z N elementów ($N \gg 1$) o długości ℓ każdy. Przyjąć, że odległość pomiędzy początkowym i końcowym punktem tego łańcucha wynosi L.

Odpowiedź: $S = k(\log N! - \log N_+! - \log N_-!)$

Zadanie domowe 2
Rozpatrz dwa izolowane układy rozróżnialnych, nieruchomych i nieoddziałujących cząstek. Każda cząstka znajduje się w jednym z trzech stanów o energiach: $-\varepsilon$, 0, ε. Pierwszy układ (układ **A**) zawiera jedną cząstkę, a jego całkowita energia wynosi $E_A = \varepsilon$. Drugi układ (układ **B**) zawiera trzy cząstki, a jego całkowita energia wynosi $E_B = -\varepsilon$.

(a) Policz liczbę mikrostanów całości złożonej z obu izolowanych układów.

(b) Układy doprowadzono do kontaktu ze sobą tak, że mogą one wymieniać energię. Jaka jest teraz liczba mikrostanów?

(c) Ile wynosi teraz najbardziej prawdopodobna energia układu **A**?

(d) Ile wynosi entropia całego układu w punktach a) i b)?

Odpowiedź: a) $\Omega_A = 1$, $\Omega_B = 6$, b) $\Omega = 19$, c) 0, $S = k \log \Omega$.

Zadanie domowe 3

Energia wewnętrzna układu N atomów tworzących N-punktową idealną sieć krystaliczną wynosi U_0. Atomy mogą jednak zajmować także miejsca pomiędzy punktami sieci (defekt sieci, takich miejsc dyslokacji też jest N). Atom znajdujący się poza punktami sieci ma dodatkową energię ϵ i może z równym prawdopodobieństwem wybrać każdy niezajęty punkt dyslokacji. Znajdź entropię układu, jeżeli jego energia wewnętrzna wynosi $U_0 + n\epsilon$.

Odpowiedź: Liczba kombinacji bez powtórzeń $\begin{pmatrix} \mathrm{N} \\ n \end{pmatrix}$.