Raknedrung 3, se 1. Eliminera -1 temena Sista sidan från RZ $\Omega(N,q) = \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!} = \frac{N}{q!N!} \approx \frac{(q+N)!}{q!N!} \approx \frac{(q+N)!}{q!N!}$ Stora tal (N, 9+N) multiplicemt med voldigt stom tal ((q+N)!, N!) gor noen stillhad (notion: a << v behars 2. The logarithmen m se (N, 9) = lu (q+N)! -luq! -luN! 3. Stirlings formel (eq. 7.16): In N! ~ NLn N-N ms(N,q) ≈ (a+N) ln(q+N) - (A+N) - qlnq + 4 + - NMN + N = = (9+N) ln (9+N) - 9 ln q - N ln N = (har viker) boken 5.63'. = (4th) (MN rlm(1+2)) - 2 lng-N/hN= = 9 lm = + (9+N) lm (1+ =) M. Taylor utvedola: ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + ... \times x, |x| << 1 9 << N => => => [=> lm(1+2) = 4 MSC(N,2) = 9 m 1 + (9+N) = 9 m 1 + 9 + 97 5. Forshmun 22 effersom yECN mr(N, 2) ~ 9 lm = + 9

For godly dolist N kan of to vardeng 9, = 0, 1, 2, -- , 2N 2) 2N+1 mojliga mabrotillstand summer for konsinerade system to, 9 B ar sestamt au 94 eftersom Utga bain attrycket foin urg 2.18, gäller för alla De (N, 2) x (4+N) (4+N) " JIT 2 (9+N)/N & forkortas offa Sort/ for att hitta ett approximativt uttrick för antalet mikrotillständ for det kombinerade systemet. Vi har 2N oscillatorer och 2N energinitäer $\Omega(2N,2N) = \left(\frac{2N+2N}{2N}\right)^{2N} \left(\frac{2N+2N}{2N}\right)^{2N}$ J2TT 2N (2N+2N) /2N = = IZ-tot (austral mikrobilistand for kombine rack)
systemet, parsett fordeling (c) Beratura multiplicateten for makerotalbatandet då energin ar jämnt fordelad mellan Al B (det mest sannolika makro tillständet) 9, = 9, = N IL = I(N,N) = (N+N) (N+N) JULIN (N+N)/N = JALIN

2.30 Samma system som : 2.22.

mitostillstand ar tillganglija (Elany tidoslanky)

Fran 3,22,5: Shot = 2017

= 2577.40²³ - 28,1

6) -11- om systemet setherer siz i det mest samuslike makrotillskindet (= kort tidsskala) Ray=N = 20N Vay=N = 4IIN

 $\frac{S_{44=N}}{k} = \ln \Omega_{44=N} = 4N \ln 2 - \ln 4T(N) = 2.77 \cdot 10^{23} - 55.5$

() Ar tidsskalama verkligen relevanta?

 $\Delta S = \frac{S_{tot} - S_{a_{A}=N}}{K} = 55.8 - 28.1 = 21.4$

Inderant jamført m. SN 1023

d). Om kontakten mellan systemen bryts då
de bekinner sis i mest sannstika tillständet
bur resultatet alltid som i b). Bryter vi mot
turnodynamikens andra las?
Insisni fikant ty så viten minsburks!

Late republion

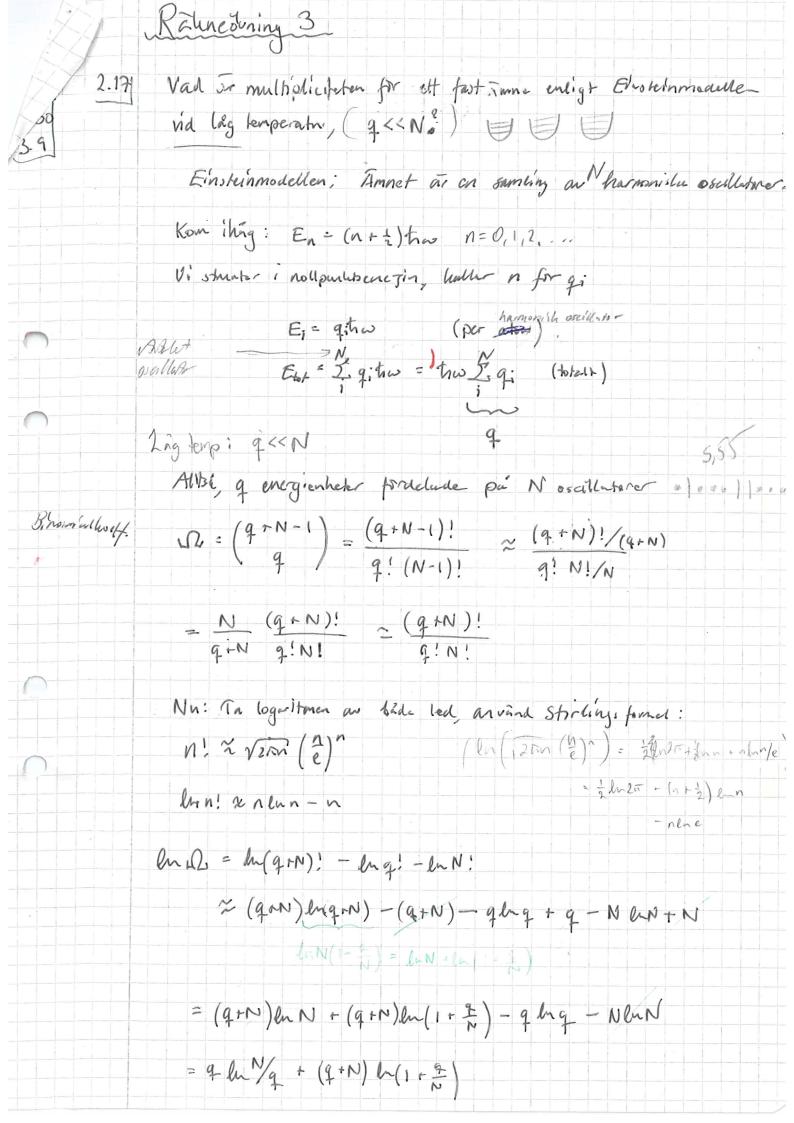
Tvánivá-zystem - varje partid spinn upp i eller ner J 2 partidor:

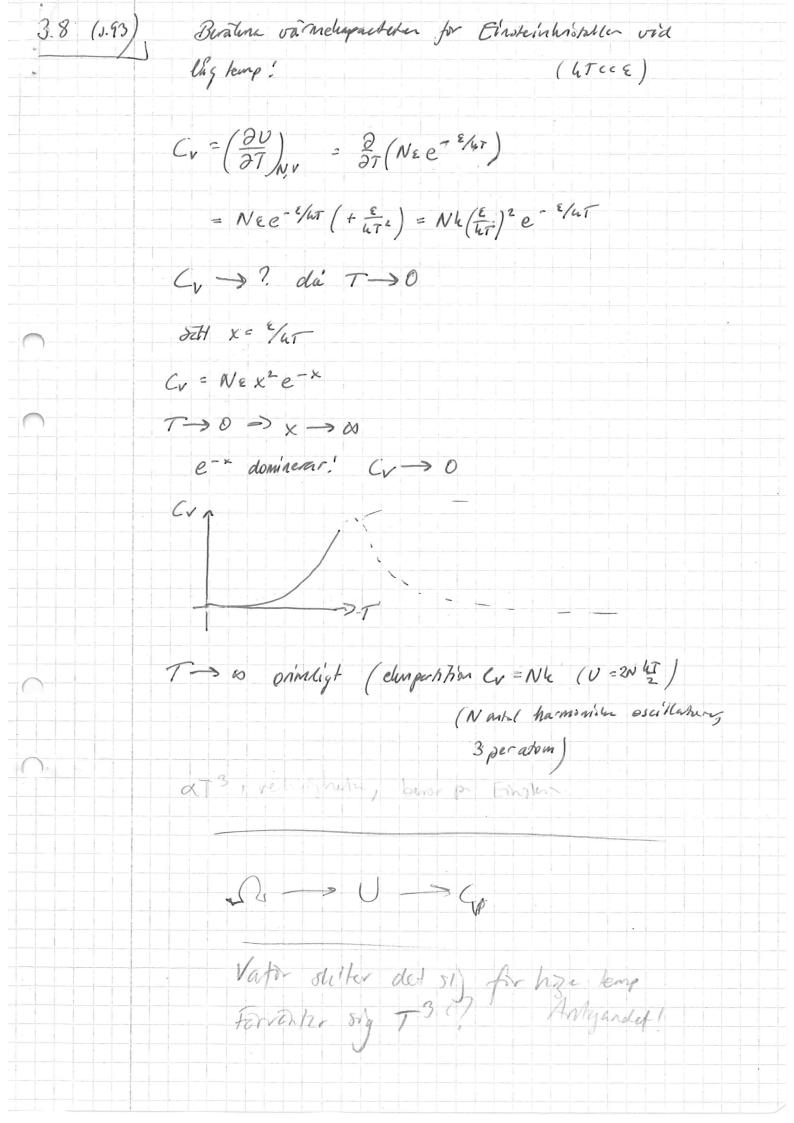
Milvohilli	nd! SannoliWhet 1	Marchlopind	Samolihat
11	25%	.21	202
11	1 25%	o] samma	200,
1 1	25%	Samma Samma Mahro- tilbitud	50%
1-1	26%	21	25%
	grundligande antagandet i staptish mehinin	Vad or falitish! by ors on/mite	

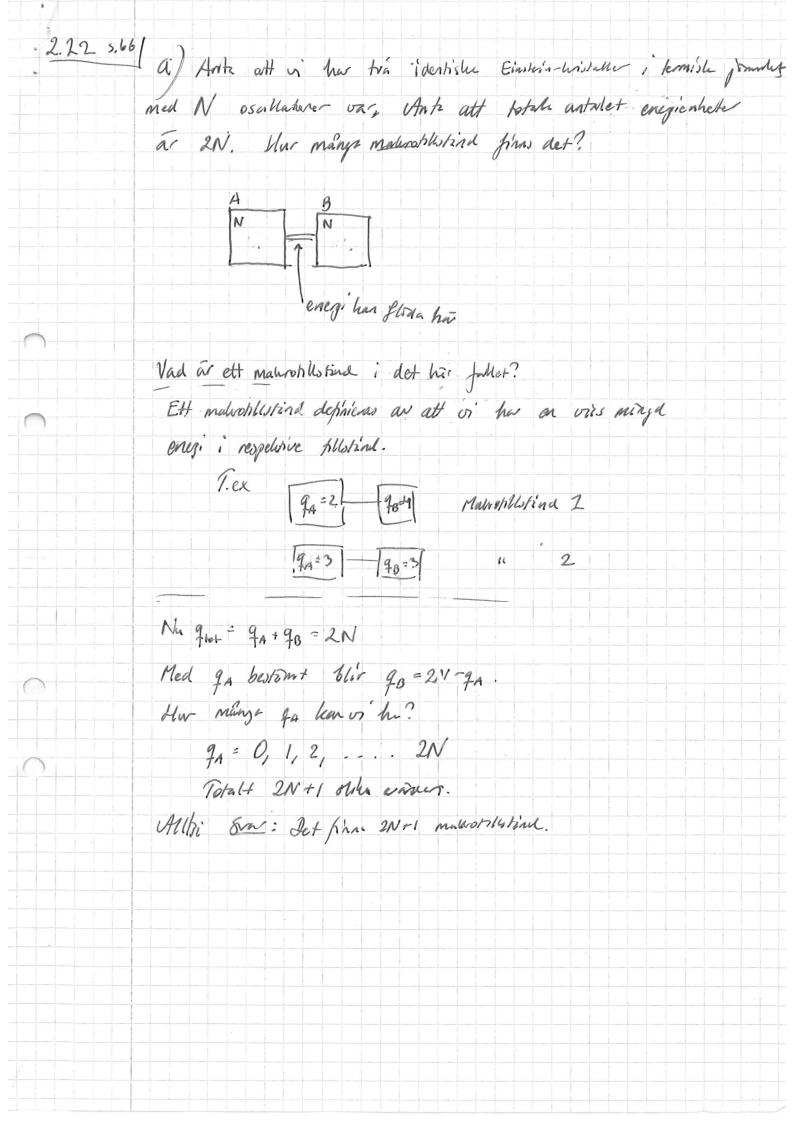
S= klnin

 $\Omega_{1}(s=2\tau)=1 \qquad \Omega_{1} \uparrow \qquad \Omega_{2} \uparrow \qquad \Omega_{3} \uparrow \qquad \Omega_{4} \uparrow \qquad \Omega_{5} \downarrow \qquad \Omega_{5} \downarrow$

2: a h.z. S shar & > Du ohar & > Systemet human i det mest samolilus malvolilus tindet







Det mest trouge mahrotellständet ar (forstäs) det de: enegen har fordelats love meller de tra systemen. Nad ar multiplicitation as det pahrotillstindet? Relin forst på ena linstatie.
For knidall A har is N osullator - och ga = 20 = N conglenbete Multipliciteten for system A a alls: DIA = LO(N,N) = (N+N)N(N+N)N/N NONN = 2N2N/4AN P.S.I. 108 = 200 Produkten! Vad or multipliciteter for hele systemet? . Mat = DaNB = 24N

Samme system som i 2.22

av Higanglige beralen entropin om alle milintima

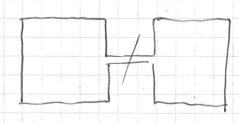
$$S = h \ln \Omega_s = h \ln \left(\frac{2^{4N}}{\sqrt{8\pi N}} \right) = h \left(\frac{4N \ln 2}{\sqrt{8\pi N}} - \frac{1}{2} \ln (8\pi N) \right)$$

= $h \left(2.77 - 10^{23} - 28.1 \right)$

b) Berdun entropin om systemes bar für beginn sig i mahnhlistendet som är mest sanndilut.

$$S = h \ln \Omega - h \ln \left(\frac{2^{4N}}{4\pi N} \right) = h \left(4N \ln 2 - h \left(4\pi N \right) \right)$$

$$= k \left(2.77 \cdot 10^{23} - 55.5 \right)$$



Shillnuden? Entropin blir 27,4k lagre no videlar systemet!

Yourt liter del au toble entropin -> insignificant!

3. Entropibegreppet

Tre modellsystem: tvånivåsystemet, Einstein modellen och klassisk idealgas; mikro- och makrotillstånd samt multiplicitet; det grundläggande antagandet i statistisk mekanik; växelverkande system och det mest sannolika makrotillståndet; definitionen av entropi; termodynamikens andra huvudsats; termisk jämvikt och definitionen av temperatur; termodynamikens tredje huvudsats.

Avsnitt: 2.1-2.4, del av 2.6, 3.1, del av 3.2

Läs, träna och begrunda

Avsnitt 2.1 presenterar tvånivåsystemet. Viktiga begrepp som introduceras i detta avsnitt är mikro- och makrotillstånd samt multipliciteten Ω .

I avsnitt 2.2 introduceras Einstein modellen, en uppsättning av harmoniska oscillatorer. Denna modell utnyttjas för att ge en förståelse för entropibegreppet, termodynamikens viktigaste begrepp. I avsnitt 2.3 formuleras det grundläggande antagandet i statistisk mekanik:

För ett isolerat system i termisk jämvikt gäller att alla tillgängliga mikrotillstånd är lika sannolika.

Väsentligen hela kursen bygger på detta enda antagande. Läs och begrunda avsnitt 2.2-2.4 samt träna på problem 2.5(a), 2.5(d), 2.5(f), 2.5(g), 2.6 och 2.8.

I avsnitt 2.6 definieras entropi och termodynamikens andra huvudsats formuleras med hjälp av entropibegreppet. Sambandet mellan entropi och sannolikhet (multiplicitet)

$$S \equiv k \ln \Omega$$

formulerades av Boltzmann i slutet av 1800-talet. Med hjälp av Boltzmanns definition kan nu entropin beräknas utgående från en mikroskopisk beskrivning av ett fysikaliskt system. Läs och begrunda avsnitt 2.6. "Entropy of an Ideal Gas", "Entropy of Mixing" och "Reversible and Irreversible Processes" kan du vänta med.

I avsnitt 3.1 behandlas system i termisk kontakt och definitionen av temperatur

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$$

införs. Avsnitt 3.2 diskuterar relationen mellan entropi och tillfört värme och hur entropi kan uppmättas experimentellt. Termodynamikens tredje huvudsats införs och dess samband med systemets multiplicitet diskuteras. Läs och begrunda dessa avsnitt. "A Silly Analogy" kan läsas i mån av intresse och de delar som utnyttjar uttrycket för multiplicitet för en klassisk idealgas återkommer vi till.

Termodynamik och statistisk mekanik: Räkneövning 3 - Entropibegreppet

Anders Lindman

September 13, 2016

Den här räkneövningen behandlar

- Multiplicitet
- Einsteinmodellen
- Entropi

Vi får då

$$\ln \Omega(N, q) = \ln \frac{(q + N)!}{q! N!} = \ln (q + N)! - \ln q! - \ln N!$$

$$\approx (q + N) \ln (q + N) - (q + N) - q \ln q + q - N \ln N + N$$

$$= (q + N) \ln (q + N) - q \ln q - N \ln N$$

$$= (q + N) \ln \left[N \left(1 + \frac{q}{N} \right) \right] - q \ln q - N \ln N$$

$$= (q + N) \left(\ln N + \ln \left[1 + \frac{q}{N} \right] \right) - q \ln q - N \ln N$$

$$= q \ln \frac{N}{q} + (q + N) \ln \left(1 + \frac{q}{N} \right)$$

Eftersom $q \ll N$ så kan vi Taylorutveckla den andra termen i högerledet enligt

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots \approx x, |x| \ll 1$$

Vi får då att

$$\ln \Omega(N,q) \approx q \ln \frac{N}{q} + (q+N) \frac{q}{N} = q \ln \frac{N}{q} + q + \frac{q^2}{N} \approx q \ln \frac{N}{q} + q$$

Om vi nu löser ut $\Omega(N, q)$ får vi

$$\Omega(N,q) = e^{q \ln \frac{N}{q} + q} = e^{\ln \left(\frac{N}{q}\right)^q} e^q = \left(\frac{N}{q}\right)^q e^q = \left(\frac{Ne}{q}\right)^q$$

Detta uttryck har q i exponenten vilket betyder att Ω kommer minska snabbt då energi/temperaturen minskar.

Uppgift 3.8

Beräkna värmekapaciteten (vid konstant volym) för en Einsteinkristall då $q \ll N$ genom att använda resultatet från uppgift 3.5.

Plotta värmekapaciteten som funktion av temperatur (studera gränserna $T \rightarrow 0$ *och* $T \rightarrow \infty$)

Lösning:

Värmekapaciteten ges av

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Från uppgift 3.5 har vi att Einsteinkristallens energi då $q \ll N$ ges av

$$U = N\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}$$

Därmed blir

$$C_{V} = \frac{\partial}{\partial T} (N \varepsilon e^{-\varepsilon/kT}) = N \varepsilon \frac{\varepsilon}{kT^{2}} e^{-\varepsilon/kT} = N k \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{2} e^{-\varepsilon/kT}$$

Nu kan vi studera gränserna $T \to 0$ och $T \to \infty$.

Sätt $x = \varepsilon/kT$ vilket ger

$$C_V = Nk \frac{x^2}{e^x}.$$

Då $T \to 0$ går $x \to \infty$.

L'Hopitals regel:

$$\lim_{x \to \infty} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \to \infty} \frac{f'(x)}{g'(x)} = \lim_{x \to \infty} \frac{f''(x)}{g''(x)} = \dots$$

vilket för C_V ger

$$\lim_{x\to\infty} C_V = \lim_{x\to\infty} \frac{2}{e^x} = 0$$

vilket stämmer överens med 3:e huvudsatsen.

Då $T \to \infty$ går $x \to 0$ vilket också ger $C_V \to 0$.

Detta stämmer inte då vi kan använda en klassisk beskrivning och ekvipartitionsteoremet som ger $C_V = Nk$.

Detta beror på att uttrycket vi härledde gäller enbart vid låga temperaturer.

b)

Fråga:

Härled ett approximativt uttryck för det totala antalet mikrotillstånd för det kombinerade systemet. (Betrakta det kombinerade systemet som en Einsteinkristall.)

Lösning:

Vi har ett multipliciteten för en Einsteinkristall med N oscillatorer och q energienheter ges av

$$\Omega(N, q) = \binom{q+N-1}{q} = \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!} = \frac{N}{q+N} \frac{(q+N)!}{q!N!}$$

(Vi förkortar inte bort något då vi inte antagit något om N och q) Använder vi nu Stirlings formel inklusive $\sqrt{2\pi n}$ -termen får vi

$$\begin{split} \ln \Omega(N,q) &= \ln \frac{N}{q+N} + \ln (q+N)! - \ln q! - \ln N! \\ &\approx \ln \frac{N}{q+N} + (q+N) \ln (q+N) - (q+N) + \ln \sqrt{2\pi(q+N)} \\ &- q \ln q + q - \ln \sqrt{2\pi q} - N \ln N + N - \ln \sqrt{2\pi N} \\ &= \ln \frac{(q+N)^{q+N}}{q^q N^N} + \ln \frac{\sqrt{2\pi(q+N)}N}{\sqrt{2\pi N}\sqrt{2\pi q}(q+N)} \\ &= \ln \left[\left(\frac{q+N}{q} \right)^q \left(\frac{q+N}{N} \right)^N \sqrt{\frac{N}{2\pi q(q+N)}} \right] \end{split}$$

Detta betyder att

$$\Omega(N, q) = \left(\frac{q+N}{q}\right)^q \left(\frac{q+N}{N}\right)^N \sqrt{\frac{N}{2\pi q(q+N)}}$$

Den sista termen förkortas ofta bort men då vi kommer att använda oss av kvoter senare i uppgiften så måste den behållas.

Vi kan nu använda detta uttryck för att beräkna det totala antalet mikrotillstånd för det kombinerade systemet med $q_{\text{tot}}=2N$.

Vi får då

$$\Omega_{
m tot} = \Omega(2N,2N) = \left(rac{2N+2N}{2N}
ight)^{2N} \left(rac{2N+2N}{2N}
ight)^{2N} \sqrt{rac{2N}{2\pi 2N(2N+2N)}} = rac{2^{4N}}{\sqrt{8\pi N}}$$

d)

Fråga:

Vi kan nu grovt uppskatta hur "skarp" multiplicitetsfunktionens topp är genom att jämföra resultaten från de två föregående uppgifterna.

 Ω_{prob} motsvaras av den maximala höjden av funktionen medan Ω_{tot} motsvaras av den totala arean under kurvan.

Bestäm hur bred toppen av funktionen är om vi antar att toppens höjd är rektangulär.

Hur stor del av alla makrotillstånd har signifikant sannolikhet?

Utvärdera den andelen med $N = 10^{23}$.

Lösning:

(Rita kurvan $\Omega(q_A)$)

Om toppen approximeras med en rektangel där höjden och arean ges av Ω_{prob} respektive Ω_{tot} så ges toppen bredd av

$$w = rac{\Omega_{
m tot}}{\Omega_{
m prob}} = rac{2^{4N}}{\sqrt{8\pi N}} \cdot rac{4\pi N}{2^{4N}} = \sqrt{2\pi N}$$

(Vi ser här varför det var viktigt att vi behöll $\sqrt{2\pi N}$ -termen i Stirlings formel.) Då N är stort blir detta tal också stor. Dock så är längden av funktionen (2N+1). Den andel av alla makrotillstånd som w tar upp är således

$$\frac{w}{2N+1} = \frac{\sqrt{2\pi N}}{2N+1} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Om vi har $N=10^{23}$ utgör toppens bredd en andel tillstånd som mindre än 1 på 100 miljarder (10^{-11}).

c)

Fråga:

Är problemet med tidsskalorna relevant för entropin av det här systemet?

Lösning:

Då bägge entropinerna innehåller termen $4N \ln 2 = 2.77 \cdot 10^{23}$ blir skillnaden i entropin enbart

$$\frac{\Delta S}{k} = \frac{S_{\text{tot}}}{k} - \frac{S_{\text{prob}}}{k} = 55.5 - 28.1 = 27.4$$

Denna skillnad är väldigt lite jämfört med den totala entropin för varje system ($\sim 10^{23}$) och därav är problemet med tidsskalorna irrelevant för så här stora system.

d)

Fråga:

Antag nu att vi sätter in en platta som delar upp systemet då det befinner sig i det mest sannolika makrotillståndet på ett sådant sätt så att de två nya systemen ej kan byta energi med varandra. Nu kommer entropin i systemet ges av resultatet i b) även under långa tidsskalor. Eftersom detta värde är lägre än det i a) så har vi brutit mot termodynamikens andra lag. Är detta ett problem?

Lösning: Då denna uppdelning minskar entropin med enbart 27.1k medan den totala entropin är $2.77 \cdot 10^{23} k$ så är detta inte ett problem.