Przygotowanie do kolokwium 1

Konwencje. N oznacza liczbę cząstek lub rozróżnialnych obiektów, *nie liczbę moli*; $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$, $h = 2\pi\hbar$, $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}$. Pojemności cieplne są całkowite. $T > 0$, z wyjątkiem jawnie wskazanego rozszerzenia zadania 13. Pochodne liczymy przy stałym N, chyba że podano inaczej. Praca W jest pracą wykonaną *przez* układ: $\Delta U = Q - W$. Energie poziomów i parametry modeli nie zależą jawnie od T.

Do wykorzystania:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \qquad \Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1}\mathrm{e}^{-t}\,\mathrm{d}t, \qquad \ln n! = n\ln n - n + O(\ln n).$$

Całki wymagają $a > 0$, $z > 0$. Uzasadniaj normalizację rozkładów, wybór zespołu i stosowane przybliżenia.

1. Potencjały i relacje termodynamiczne

Jednoskładnikowy prosty układ ściśliwy spełnia $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$. Funkcja $U(S, V, N)$ jest ekstensywna. Pracujemy w gładkim obszarze jednej fazy.

a) Wyznacz różniczki $F = U - TS$, $H = U + pV$, $G = U - TS + pV$ i ich zmienne naturalne. Wyprowadź cztery relacje Maxwella przy stałym N.

b) Wyprowadź relację Eulera i równanie Gibbsa–Duhema. Czy założenie $\mathrm{d}N = 0$ pozwala usunąć μN z relacji Eulera?

c) Wyraź U i C_V za pomocą $F(T, V, N)$ i jej pochodnych. Sprawdź znaki i wskaż parametry utrzymywane na stałym poziomie.

2. Równanie stanu, energia i pojemności cieplne

Pewien *model fenomenologiczny* gazu ma równanie stanu

$$p = \frac{N k_{\mathrm{B}} T}{V - Nb}, \qquad V > Nb, \quad b > 0.$$

Parametr b jest stały i ma wymiar objętości; nie utożsamiamy go z geometryczną objętością cząstki.

a) Wyprowadź $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ i zastosuj do tego gazu. Czy samo równanie stanu ustala C_V?

b) Przyjmij dodatkowo $C_V = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}}$. Wyznacz $U(T)$ z dokładnością do stałej i $S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1)$ przy stałym N.

c) Oblicz $C_p - C_V$ oraz znajdź związek między T i V w odwracalnej przemianie adiabatycznej. Sprawdź granicę $b \to 0$.

3. Trzy sposoby rozprężania gazu

N cząstek jednoatomowego klasycznego gazu doskonałego ma początkowo objętość V_0 i temperaturę T_0. W każdym z trzech osobnych doświadczeń gaz zwiększa objętość do $2V_0$:

a) Rozpręża się swobodnie do próżni w izolowanym naczyniu.

b) Rozpręża się odwracalnie i izotermicznie w kontakcie z termostatem T_0.

c) Rozpręża się odwracalnie i adiabatycznie.

Dla każdego procesu wyznacz T_f, ΔU, Q, W oraz zmiany entropii gazu i otoczenia. Czy stany końcowe są takie same? Wyjaśnij, dlaczego $Q = 0$ nie oznacza automatycznie $\Delta S = 0$. Przyjmij idealny odbiornik pracy, który nie zmienia swojej entropii.

4. Fluktuacje liczby cząstek: dwumianowy, Poisson i korelacje

W jednej ustalonej chwili N cząstek gazu doskonałego ma niezależne, jednostajne położenia w objętości V. Ustalony obszar A zajmuje ułamek $q = V_A/V$, $0 < q < 1$. Niech K_A oznacza liczbę cząstek w A.

a) Wyznacz $P(K_A = k)$, średnią i wariancję. Dla $N = 10^6$, $q = 10^{-3}$ oblicz względne odchylenie standardowe.

b) Oblicz funkcję charakterystyczną $\chi(t) = \left\langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}tK_A} \right\rangle$ oraz $K(s) = \ln \left\langle \mathrm{e}^{sK_A} \right\rangle$. Z $K(s)$ wyznacz pierwsze trzy kumulanty.

c) Przejdź do granicy $N \to \infty$, $q \to 0$, $Nq = \lambda$. Podaj wszystkie kumulanty rozkładu granicznego.

d) Drugi obszar B jest rozłączny z A i zajmuje ułamek r objętości. Oblicz $\mathrm{Cov}(K_A, K_B)$. Czy niezależność położeń oznacza niezależność liczebności tych obszarów?

5. Dwuwymiarowy Gauss: korelacja a niezależność

Zmienne X, Y o tych samych jednostkach mają wspólną gęstość

$$\rho(x, y) = C \exp[-a(x^2 + y^2) + 2cxy], \qquad (x, y) \in \mathbb{R}^2.$$

Parametry a, c są rzeczywiste.

a) Ustal warunki normalizowalności i oblicz C.

b) Wyznacz średnie, wariancje, kowariancję i współczynnik korelacji. Oblicz wspólną funkcję charakterystyczną.

c) Dla $R = (X + Y)/\sqrt{2}$, $S = (X - Y)/\sqrt{2}$ wyznacz rozkłady i sprawdź niezależność. Czy zerowa kowariancja oznacza niezależność również dla dowolnych rozkładów niegaussowskich?

6. Gaz doskonały w dwóch zespołach

$N \gg 1$ identycznych cząstek o masie m porusza się w objętości V; $H = \sum_i \mathbf{p}_i^2/(2m)$. Nie ma oddziaływań ani stopni swobody wewnętrznych. Użyj miary $\mathrm{d}^{3N}r\ \mathrm{d}^{3N}p/(N!h^{3N})$ i reżimu klasycznego.

a) Policz $\Phi(E) = \int_{H\le E} \mathrm{d}\Gamma$ i gęstość stanów $\nu(E) = \partial_E \Phi(E)$. Dla dostatecznie wąskiej warstwy o stałej szerokości δE przyjmij $\Omega \simeq \nu(E)\delta E$.

b) Z $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega$ wyznacz wiodący, ekstensywny wyraz entropii, $T(E)$ i $p(E, V)$ w granicy termodynamicznej.

c) Niezależnie oblicz kanoniczne Z_N, U, F, S i p. Porównaj oba wyniki przy $E = U$ i podaj warunek stosowalności modelu klasycznego.

d) Wyznacz kanoniczne względne fluktuacje energii. Co się zmienia, gdy w zespole mikrokanonicznym energia jest ustalona dokładnie?

Wskazówka. Objętość kuli o promieniu R w d wymiarach wynosi $\pi^{d/2}R^d/\Gamma(d/2+1)$. Nie utożsamiaj Φ i $\nu\delta E$ w dokładnych wzorach dla skończonego N.

7*. Skąd bierze się rozkład kanoniczny?

Mały układ ma mikrostany i o energiach ε_i. Wraz z rezerwuarem tworzy układ izolowany o ustalonej energii E_tot. Energię oddziaływania pomijamy; układy wymieniają wyłącznie energię. Układ jest zaniedbywalnie mały w porównaniu z rezerwuarem.

a) Z liczby stanów rezerwuaru wyprowadź $P_i = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i}/Z$. Jakie założenie pozwala zachować tylko liniowy wyraz rozwinięcia entropii rezerwuaru?

b) Z definicji Z wyprowadź $U = -\partial_\beta \ln Z$ oraz związek $\mathrm{Var}(E) = k_\mathrm{B}T^2 C_V$.

(c*) Rozwiń entropię rezerwuaru o jeden rząd dalej wokół $E_R^* = E_\mathrm{tot} - U$, gdzie U jest średnią energią małego układu. Wyraź poprawkę przez $C_R > 0$ i podaj warunek jej małości dla typowych fluktuacji energii.

8. Rozkład Maxwella: prędkość, szybkość i energia

W klasycznym, nierelatywistycznym gazie doskonałym w spoczynku

$$f(\mathbf{v}) = A \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_{\mathrm{B}}T}\right].$$

a) Wyznacz A, rozkład jednej składowej v_x i jej wariancję.

b) Wyprowadź gęstość szybkości $v = |\mathbf{v}|$. Znajdź v_{mp}, $\langle v\rangle$, $v_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\langle v^2\rangle}$ i uporządkuj je.

c) Wyprowadź gęstość energii $\epsilon = mv^2/2$ i oblicz jej średnią oraz wariancję. Porównaj najbardziej prawdopodobną energię z $mv_{\mathrm{mp}}^2/2$; wyjaśnij ewentualną różnicę.

9*. Efuzja: jakie cząstki przechodzą przez otwór? [rozszerzenie]

Gaz jak w zadaniu 8 ma koncentrację $n = N/V$ i temperaturę T. Przez mały otwór o polu A_0 w cienkiej ściance uchodzi do próżni. Rozmiar otworu jest znacznie mniejszy od średniej drogi swobodnej; rozważ krótki czas, w którym n, T praktycznie się nie zmieniają.

a) Oblicz liczbę przejść na jednostkę czasu i pola otworu. Oś z skieruj na zewnątrz zbiornika.

b) Losujemy jedno *zdarzenie przejścia przez otwór*, nie cząstkę obecną w danej chwili za ścianką. Wyznacz znormalizowany rozkład szybkości tak wylosowanej cząstki.

c) Oblicz jej średnią energię kinetyczną i porównaj z gazem w zbiorniku.

Wskazówka. Prędkości w strumieniu są ważone czynnikiem v_z dla $v_z > 0$.

10*. Gaz z dyspersją potęgową [rozszerzenie]

Nieoddziałujący gaz w trzech wymiarach ma energie $\epsilon(\mathbf{p}) = a|\mathbf{p}|^s$, gdzie $a > 0$, $s > 0$. Liczba cząstek N jest zachowana. Przyjmij reżim Maxwella–Boltzmanna, jeden stan wewnętrzny i przybliżenie ciągłego widma pędu.

a) Oblicz jednocząstkową sumę statystyczną z_1 i Z_N.

b) Wyznacz U, p, C_V, C_p i ich iloraz. Sprawdź zależność pV od U.

c) Porównaj $s = 2$, $a = 1/(2m)$ oraz $s = 1$, $a = c$. Czy drugi przypadek można bez zmiany założeń utożsamić z równowagowym gazem fotonów?

11. Gaz twardych odcinków

N identycznych odcinków o długości σ i masie m porusza się w przedziale $[0, L]$, $L > N\sigma$, między twardymi ściankami. Odcinki nie nakładają się i w całości mieszczą się w przedziale. W dozwolonych konfiguracjach $H = \sum_i p_i^2/(2m)$. Układ jest klasyczny.

a) Policz całkę konfiguracyjną i Z_N. Wyjaśnij, gdzie pojawia się $N!$.

b) Wyznacz U, C_L oraz $p_{1\mathrm{D}} = -(\partial F/\partial L)_{T,N}$. Jaki wymiar ma $p_{1\mathrm{D}}$?

c) Sprawdź granicę $\sigma \to 0$ i zachowanie $L \downarrow N\sigma$. Które wyniki zmieniają się w porównaniu z jednowymiarowym gazem punktowym?

Wskazówka. Dla uporządkowanych lewych końców odcinków wprowadź $y_i = x_i - (i-1)\sigma$. Nie dziel ponownie przez $N!$ po całkowaniu wyłącznie po uporządkowanych konfiguracjach.

12*. Defekty Frenkla: średnia a najbardziej prawdopodobna liczba [rozszerzenie]

Kryształ zawiera N atomów, N węzłów i, w tym wariancie, *również N miejsc międzywęzłowych.* Każde miejsce mieści najwyżej jeden atom. Przeniesienie atomu do miejsca międzywęzłowego tworzy parę defektów o koszcie $w > 0$; dla n par energia wynosi nw. Pomijamy oddziaływania i zmiany widma drgań.

a) Policz $W(n)$ i zapisz dokładny rozkład kanoniczny $P(n)$. Dlaczego nie należy mnożyć $W(n)$ przez $n!$?

b) Z przybliżenia Stirlinga wyznacz maksimum traktowane jako ciągłe n_c. Uprość wynik w reżimie $1 \ll n_c \ll N$.

c) Z ilorazu $P(n+1)/P(n)$ ustal dokładnie, kiedy $n = 0$ jest modą rozkładu, a kiedy występuje remis. Dla $N^2 \mathrm{e}^{-\beta w} \ll 1$ oszacuj $\langle n \rangle$ i porównaj z n_c.

13. Układ dwupoziomowy: zliczanie stanów i suma statystyczna

N niezależnych, rozróżnialnych obiektów zajmuje ustalone miejsca. Każdy ma dwa niezdegenerowane stany $-\varepsilon$ i $+\varepsilon$, $\varepsilon > 0$; nie uwzględniamy ruchu translacyjnego.

a) Przy ustalonej energii E policz dokładnie $\Omega(N, E)$ i określ warunek całkowitości. Sprawdź przypadek $N = 4$, $E = 0$.

b) Dla dużego N wyznacz $S(E, N)$, a następnie zależność $E(T)$ na gałęzi dodatnich temperatur.

c) W zespole kanonicznym oblicz Z_N, U, C oraz $\mathrm{Var}(E)$. Porównaj energię z punktem b) i zbadaj granice $T \to 0^+$ i $T \to \infty$.

(d*) W samym modelu ograniczonym do tych dwóch poziomów omów $E > 0$ i ujemne temperatury. Dlaczego takiej gałęzi nie ma w nieograniczonym od góry gazie klasycznym?

14. Trzy poziomy i degeneracja

N niezależnych obiektów na rozróżnialnych miejscach ma poziomy energetyczne

$$E_0 = 0, \quad E_1 = \Delta, \quad E_2 = 2\Delta, \qquad g_0 = 1, \quad g_1 = 2, \quad g_2 = 3, \qquad \Delta > 0.$$

Liczba g_j oznacza liczbę mikrostanów o energii E_j.

a) Wyznacz z_1, Z_N i prawdopodobieństwa obsadzenia poszczególnych *poziomów*. Czy są one równe przy $T \to \infty$?

b) Oblicz U, S i C. Podaj ich granice przy niskiej i wysokiej temperaturze; dla C wyznacz także wiodące zachowanie asymptotyczne.

(c*) Teraz obiekty są identycznymi cząstkami gazu o masie m, poruszającymi się swobodnie w trzech wymiarach w reżimie Maxwella–Boltzmanna, z tym samym widmem wewnętrznym. Wyznacz nowe Z_N, p, U i C_V. Czy wzbudzenia wewnętrzne zmieniają równanie $pV = Nk_{\mathrm{B}}T$?

15. Oscylatory harmoniczne – widmo podane

Rozważ N niezależnych, rozróżnialnych oscylatorów jednowymiarowych o stałej częstości kołowej ω. Widmo każdego z nich jest niezdegenerowane:

$$\boxed{E_j = \hbar\omega(j + \tfrac{1}{2}), \qquad j = 0, 1, 2, \ldots.}$$

Widmo jest daną; nie trzeba znać równania Schrödingera.

a) Oblicz z_1, Z_N, U, C i S. Wyjaśnij brak czynnika $1/N!$.

b) Zbadaj granice $k_{\mathrm{B}}T \ll \hbar\omega$ i $k_{\mathrm{B}}T \gg \hbar\omega$. Porównaj wysokotemperaturowe U, C z klasycznym oscylatorem harmonicznym.

c) Przy ustalonej liczbie kwantów wzbudzenia q i energii $E = \hbar\omega(q + N/2)$ policz $\Omega(q, N)$. W granicy termodynamicznej odzyskaj $E(T)$ z entropii mikrokanonicznej.

Wskazówka. Użyj $\sum_{j=0}^{\infty} x^j = (1-x)^{-1}$ dla $|x| < 1$. W modelu Einsteina z N_{at} atomami liczba jednowymiarowych modów wynosi $N = 3N_{\mathrm{at}}$. W obu zespołach zachowaj to samo zero energii.