

Fizyka statystyczna
IV rok
Zadania domowe, seria 8 – rozwiązania

zadanie 1

(a) Lewa strona równości ma postać: $\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$, natomiast prawa (P): $P = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$.

Średnie N jest równe: $\langle N \rangle = z \partial_z \ln \Xi$, gdzie Ξ jest wielką sumą statystyczną, a $z = \exp(\beta\mu)$. Wielka suma statystyczna jest równa: $\Xi = \sum_N z^N Z(T, N, V)$, gdzie Z jest kanoniczną sumą statystyczną. Wystarczy teraz wykonać różniczkowanie $\langle N \rangle$ i zauważyć, że wynik jest równy szukanemu σ_N^2 .

(b) W tym podpunkcie przyjmujemy **oznaczenie**: $N = \langle N \rangle$. Aby otrzymać nasze równanie skorzystamy z wyniku podpunktu (a), tzn. będziemy przekształcać pochodną $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$, aż otrzymamy odpowiedni związek. Skorzystajmy najpierw z równania:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_{T,N}, \quad (1)$$

które otrzymujemy korzystając z faktu, iż jeśli trzy zmienne są powiązane pewną zależnością typu: $F(x, y, z) = 0$, tak że jedną z nich można traktować jako funkcję dwóch pozostałych, to zachodzi równość:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (2)$$

Korzystając raz jeszcze z powyższej równości dostajemy:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (3)$$

Z równości Maxwella:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (4)$$

Dodatkowo wiemy jeszcze, że:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,p} = \frac{N}{V}, \quad (5)$$

ponieważ liczba cząstek jest równa iloczynowi koncentracji przez objętość. Łącząc odpowiednio powyższe równania otrzymujemy naszą tożsamość.

(c) Korzystając z wyniku (b) oraz z równania stanu gazu doskonałego w przypadku wielkiego rozkładu kanonicznego ($pV = k \langle N \rangle T$) otrzymujemy:

$$\sigma_N^2 = \langle N \rangle. \quad (6)$$

zadanie 2

Prawdopodobieństwo znalezienie n cząstek w rozważanej objętości jest równe:

$$P(n) = \Xi^{-1} z^n Z^n = \Xi^{-1} z^n \frac{Z_1^n}{n!}, \quad (7)$$

gdzie Ξ jest wielką sumą statystyczną, $z = e^{\beta\mu}$, Z jest kanoniczną sumą statystyczną, natomiast Z_1 jest kanoniczną sumą statystyczną dla jednej cząstki gazu. Ostatnia równość zachodzi ze względu na fakt, że cząstki nieoddziałują i są nierozróżnialne.

Obliczmy teraz średnią liczbę cząstek $\langle n \rangle$. Jak wiemy: $\langle n \rangle = z \partial_z \ln \Xi$. Wielka suma jest natomiast równa: $\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} z^n \frac{Z_1^n}{n!} = e^{zZ_1}$, zatem: $\langle n \rangle = zZ_1$. Skoro tak, to szukane prawdopodobieństwo jest równe właśnie:

$$P(n) = \frac{e^{-\langle n \rangle} \langle n \rangle^n}{n!}. \quad (8)$$

zadanie 3

(a) Obliczmy najpierw wielką sumę statystyczną:

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} z^n \frac{Z_1^n}{n!} = e^{zZ_1}, \quad (9)$$

gdzie oznaczenia są takie jak w zadaniu 2. Teraz wielki potencjał termodynamiczny:

$\Omega = -kT \ln \Xi = -kT z Z_1$. Kanoniczna suma statystyczna dla pojedynczej cząstki gazu jest równa:

$$Z_1 = \sum_{\delta\epsilon=-\epsilon,\epsilon} \int d^3p d^3q \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} - \beta\delta\epsilon\right) = V (2m\pi kT)^{3/2} 2 \cosh(\epsilon/kT). \quad (10)$$

Dostajemy wzór:

$$S(T, \mu, V) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \partial_T (kT z Z_1)_{V, \mu} = z Z_1 \left(\frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} - \frac{\epsilon}{kT} \tanh \frac{\epsilon}{kT} \right). \quad (11)$$

(b) Szukając potencjału chemicznego (μ), skorzystamy ze wzoru: $\Omega = -pV$, w taki sposób, że podstawimy wielki potencjał obliczony w podpunkcie (a), a następnie rozwiążemy powstałe równanie ze względu na μ . Otrzymujemy: $kT z Z_1 = pV$, czyli

$$kT e^{\beta\mu} V (2m\pi kT)^{3/2} 2 \cosh(\epsilon/kT) = pV. \quad (12)$$

Zatem ostatecznie:

$$\mu = kT \ln \left(\frac{p}{kT} \frac{(2m\pi kT)^{-3/2}}{2 \cosh(\epsilon/kT)} \right). \quad (13)$$

zadanie 4*

Rozwiążemy zadanie przy użyciu rozkładu kanonicznego. Suma statystyczna związana z defektami kryształu ma postać:

$$Z = \sum_n \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{\bar{N}!}{n!(\bar{N}-n)!} e^{-\beta\epsilon n}. \quad (14)$$

Występujący w powyższej sumie czynnik kombinatoryczny jest równe liczbie stanów układu realizujących energię ϵn . Czynnik ten możemy wyprowadzić, losując najpierw atomy, które zmieniają położenie, a następnie położenia międzywęzłowe, które zajmą te atomy. Czynnik wykładniczy szybko maleje z n , natomiast czynniki kombinatoryczne mają maksimum dla $n \cong \frac{N}{2}$. W sumie taka funkcja $f(n)$ pod sumą ma dosyć ostre maksimum dla pewnek wartości n . Możemy więc przybliżyć szukane średnie n przez najbardziej prawdopodobną wartość n , czyli takie n , dla którego pochodna wyrażenia pod sumą znika. Najpierw skorzystamy z przybliżenie Stirlinga, aby zamiast silni mieć wyrażenia, które można różniczkować. Otrzymujemy:

$$\ln f(n) \cong N \ln N + \bar{N} \ln \bar{N} - 2n \ln n - (N-n) \ln (N-n) - (\bar{N}-n) \ln (\bar{N}-n) - \frac{\epsilon}{kT}. \quad (15)$$

Zamiast szukać maksimum funkcji $f(n)$, możemy znaleźć maksimum $\ln f(n)$. Otrzymujemy równanie:

$$\partial_n \ln f(n) = -2 \ln n + \ln(N - n) + \ln(\bar{N} - n) - \frac{\epsilon}{kT} = 0, \quad (16)$$

a stąd:

$$\frac{n^2}{(N - n)(\bar{N} - n)} = e^{-\beta\epsilon}. \quad (17)$$

Skoro teraz n jest małe w porównaniu do N i \bar{N} , to możemy również napisać:

$$n = \sqrt{N\bar{N}}e^{-\beta/2\epsilon}. \quad (18)$$

Jacek Zatorski