GK soubor - cvičení

1, Ukažte, že v GK souboru platí $\langle(\Delta N)^2\rangle = N k_B T \frac{\kappa_T}{V}$

- viz hlavní poznámky

2, GK popis id. plynu

1, najděte $Z_G(\beta, V, \alpha)$ a $\Phi(T, V, \mu)$

2, odvoďte termickou a kalorickou stavovou rovnici $p = p(T, V, N)$ & $E = E(T, V, N)$

3, najděte chem. potenciál $\mu = \mu(T, V, N)$ a diskutujte jeho znaménko

4, najděte fluktuace počtu částic a energie

3,* Ideální plyn v gravitačním poli

1, najděte "barometrickou formuli" $p = p(T, N, z)$

Kuchařka pro GK soubor

pro nezáv. st. volnosti/částice

1, & 2, viz kanonický: $Z_C^{(N)} = \int d\Gamma_N e^{-\beta H} = \frac{1}{N!}(Z_1)^N$

může a nemusí být

3, $Z_G = \sum_N Z_C^{(N)} e^{\alpha N} = \exp(e^\alpha Z_1)$

$Z_C^{(N)} = \frac{1}{N!} Z_1^N$

- jiný častý trik:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{M} \binom{M}{N} Z_1^N e^{\alpha N} = (1 + Z_1 e^\alpha)^M$$

4, $\Phi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \log Z_G(\beta, V, \alpha = \beta\mu)\Big/_{\beta = \frac{1}{k_B T}}$ ⇒ termodynamika...

5, Nakonec často $\langle N \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$ & dosazení $\mu = \mu(T, V, \langle N \rangle)$

[resp. $e^{\beta\mu} = e^\alpha = e^\alpha(T, V, \langle N \rangle)$]

2, GK popis id. plynu

$$Z_G = \sum_N Z_C^{(N)} e^{\alpha N}$$

- kanonická part. funkce: $Z_C^{(N)} = \frac{1}{N!}(Z_1)^N$ ... viz minule

$$Z_1 = V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} = V\lambda_T^{-3}$$

NB: de Broglie termální vlnová délka

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}} = \sqrt{\frac{h^2\beta}{2\pi m}}$$

$$\Rightarrow Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\left(V\lambda_T^{-3}e^{\alpha}\right)^N = \exp\left(V\lambda_T^{-3}e^{\alpha}\right)$$

NB: nepotřebuji Stirlinga!

$$\Rightarrow \underline{\Phi}(T,V,\mu) = -k_BT\log Z_G = -k_BTV\lambda_T^{-3}e^{\alpha}$$

$$\alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{k_BT} \qquad \lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\underline{\Phi}(T,V,\mu) = -k_B\left(\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} VT^{5/2} e^{\frac{\mu}{k_BT}}} \qquad d\underline{\Phi} = -SdT - pdV - Nd\mu$$

- $$\langle N\rangle = -\frac{\partial\underline{\Phi}}{\partial\mu} = \left(\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} VT^{3/2} e^{\frac{\mu}{k_BT}} = -\frac{\underline{\Phi}}{k_BT}$$

$\Rightarrow$ 1, $\underline{\Phi} = -pV$ pro jednoduchý plyn

$\Rightarrow$ dostáváme "správnou" stavovou rci

$$\langle N\rangle k_BT = pV \quad \checkmark$$

2, $$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_G = -Ve^{\alpha}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{-3/2}$$

$$= \frac{3}{2}Ve^{\alpha}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{-3/2}\beta^{-1} = -\frac{3}{2}\underline{\Phi} = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}\langle N\rangle k_BT \checkmark$$

3, $\langle N \rangle = V \lambda_T^{-3} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \Rightarrow e^{\mu / k_B T} = \frac{N}{V} \lambda_T^3$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = k_B T \log\left(\frac{N}{V} \lambda_T^3\right)}$$

a, dostáváme absolutní hodnotu μ

- kanonický soubor dává také μ bez volných konstant - je stejné? ($D(v)$)

b, $\frac{V}{N} = v = d^3$ $\quad d$ ... char. vzdálenost mezi částicemi

$\Rightarrow$ pro $d > \lambda_T$ je $\mu < 0$!

$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}$ ... důležitá pro vysvětlení je ona konst. entropie: energie systému s novou částicí vzroste o její kin. energii; vzroste ovšem také entropie $\Rightarrow$ pro udržení její konstantnosti je třeba odčerpat teplo $\Leftrightarrow$ snížit střední kin. energii částic

... $\mu < 0$ znamená, že tohoto tepla je víc než energie, kterou přinesla nová částice

c, $d \lesssim \lambda_T \Rightarrow$ přestává platit klasická fyzika (příliš hustý plyn nebo příliš nízká teplota) $\Rightarrow$ chem. potenciál id. plynu je záporný nebo model nefunguje

4, $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log Z_G}{\partial \alpha^2} = V \lambda_T^{-3} e^{\alpha} = \langle N \rangle$

$\underset{\text{(obecně)}}{=} N k_B T \frac{\kappa_T}{v} \Rightarrow \kappa_T = \frac{v}{k_B T}$

ověříme: $\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \Big/ v = \frac{k_B T}{p} \Big/ = \frac{1}{v} \frac{k_B T}{p^2} = \frac{1}{p} = \frac{v}{k_B T}$ ✓

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{3}{2} V e^{\alpha} \left(\frac{h^2}{2\pi m}\right)^{-3/2} \beta^{-5/2}$$

$$= \frac{15}{4} V e^{\alpha} \left(\frac{h^2}{2\pi m}\right)^{-3/2} \beta^{-7/2} \qquad C_V = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B$$

$$= \frac{5}{2} \langle E \rangle \beta^{-1} = \frac{5}{2} \langle E \rangle k_B T = \frac{5}{2} C_V k_B T^2 \propto N$$

$$\frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T$$

$\Rightarrow \langle (\Delta E)^2 \rangle \propto N$ podle očekávání

$\Rightarrow$ fluktuace větší než v kanon. souboru
(přispívají fluktuace N)

DONE

3) Ideální plyn v grav. poli – barometrická formule $p = p(z)$

- $H_1 = \frac{p^2}{2m} + mgz \quad \Rightarrow \quad Z = \frac{1}{N!}(Z_1)^N \; ; \; Z_1 = \int d\tau_1 \, e^{-\beta H_1}$

- minule jsme řešili kanonicky a dospěli jsme ke vztahu pro "volnou energii"

$$F = F(T, \Sigma, N, mg)$$

plocha „podstavy" — grav. síla ≡ síla sdružená k souř. z

- Jak určit tlak? Nelze! V tomto popisu není dobře def. Intuitivně chápeme, že "lokálně" měřený tlak závisí na z, není tedy stejný v celém objemu, jak jsme v TD v rovnovážném stavu vždy požadovali od intenzivních proměnných.

- Rigorózně:

$$k_B \log Z = S\left[\frac{1}{T}, \frac{F_z}{T}\right] \quad F_z = mg$$

... nějaká podivná Massieu funkce s diferenciálem

$$dS[\cdot,\cdot] = -\mathcal{E}\, d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\tilde{p}}{T} d\Sigma - \langle z \rangle d\left(\frac{F_z}{T}\right) - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\mathcal{E} = \langle H \rangle = U + \langle mgz \rangle = U + mg\langle z \rangle$$

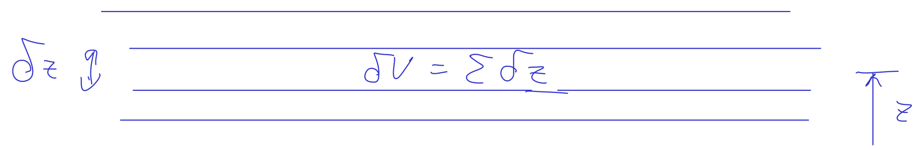
i) Jak interpretovat $\tilde{p}$?

ii) Přes z je vyintegrováno, dostupná je již jen střední hodnota ⇒ lokální závislost čehokoliv na z je ztracena

⇒ pro nalezení $p = p(z)$ je třeba uvažovat vzájemnou rovnováhu mezi infinitezimálními "vrstvami plynu" ⇒ ideální bude GK soubor, neboť vrstvy mohou vyměňovat částice

- vrstvy lze popisovat i kanonicky, ale je to nešikovné

Řešení



1, najdeme velký potenciál Φ pro 1 vrstvu jako funkci z

2, vrstvy jsou v tepelné a chem. rovnováze

i, $\beta(z) = \beta(z+\delta z) \iff \beta = \text{konst}$

ii, $\mu(z) = \mu(z+\delta z) \iff \mu = \text{konst}$

3, $d\Phi(T, \delta V, \mu, z) = \dots - p\, d(\delta V) \dots$

$\Rightarrow$ loc. je tlak dobře definován:

$$p(z) = -\frac{d\Phi}{d(\delta V)}$$

4, hodnotu μ určíme z celkového počtu částic

(typický trik při GK popisu, veličiny závislé na μ nám obvykle mnoho neřeknou)

---

ad 1,

$$\cdot\ Z_1(z) = \int_{x,y\in\Sigma} d\tau_1\, e^{-\beta H_1} = \frac{\Sigma \delta z}{h^3} e^{-\beta m g z} \int d^3p\, e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

$z \in (z \pm \delta z/2) \Rightarrow z$ v int. mohu brát konst.

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{\delta V}{h^3} e^{-\beta m g z} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$$

$$\cdot\ Z_G = \sum_{\delta N} \frac{1}{(\delta N)!} (Z_1)^{\delta N} e^{\alpha \delta N} = \exp\left(\frac{\delta V}{h^3} e^{\alpha - \beta m g z} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right)$$

δN je #částic v dané vrstvě

$\alpha = \beta\mu$

$$\cdot\ \Phi = -\frac{1}{\beta} \log Z_G = -\frac{\delta V}{h^3} e^{\beta\mu} e^{-\beta m g z} (2\pi m)^{3/2} \beta^{-5/2}$$

Pozn.: striktně vzato bych měl nahradit $\beta = \frac{1}{k_B T}$, ale tady to úplně nevadí, protože $T \Leftrightarrow \beta$ bude stále konst.; důležité je nemíchat T & β

- důležité je $\alpha \to \beta\mu$, abych "nepřehlédl" tuto závislost na β

ad 2) už mám vlastně vyřešeno, μ & β jsou konst. nezávislé na z

ad 3) $\Phi = \Phi(\beta, \delta V, \mu; \underline{z, mg})$

↑ nejsou v tomto popisu TD parametry v klas. smyslu toho "pojmu"

$$\Rightarrow p(\beta, \delta V, \mu; z, mg) = -\frac{d\Phi}{d(\delta V)} = \frac{1}{h^3} e^{\beta\mu} e^{-\beta m g z} (2\pi m)^{3/2} \beta^{-5/2}$$

$$= -\frac{\Phi}{\delta V} \quad (*)$$

ad 4) tato formule opravdu není příliš užitečná

$\Rightarrow$ $e^{\beta\mu}$ určíme takto:

i) $$\langle \delta N \rangle(z,\mu) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \quad \left(= \frac{\partial \log Z_G}{\partial \alpha} \right)$$

ii) $$N = \int \langle \delta N \rangle$$

- $$\langle \delta N \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = -\beta \Phi \overset{(*)}{=} \beta p \delta V \Rightarrow$$ nepřekvapivě dostáváme stav. rovnici id. plynu

$$N = \int \langle \delta N \rangle = \int_0^\infty dz \, \frac{\Sigma}{h^3} e^{\beta\mu} e^{-\beta m g z} (2\pi m)^{3/2} \beta^{-3/2}$$

$$\langle \delta N \rangle \propto \delta V = \Sigma \, dz \Rightarrow \int \langle \delta N \rangle = \int_0^\infty \cdot \, dz$$

$$= \frac{\Sigma e^{\beta\mu}}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{e^{-\beta m g z}}{\beta m g} \Bigg|_\infty^0 = \frac{\Sigma e^{\beta\mu}}{m g h^3} (2\pi m)^{3/2} \beta^{-5/2}$$

$$\Rightarrow e^{\beta\mu} = \frac{N}{\Sigma} \frac{m g h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \beta^{5/2}$$

- $$p = \frac{1}{h^3} e^{\beta\mu} e^{-\beta m g z} (2\pi m)^{3/2} \beta^{-5/2} = \frac{N}{\Sigma} m g e^{-\beta m g z}$$

- protože ale ani N neznáme, spokojíme se s klasickým výsledkem

$$\boxed{p = p_0 \, e^{-\frac{m g z}{k_B T}}}$$

DONE