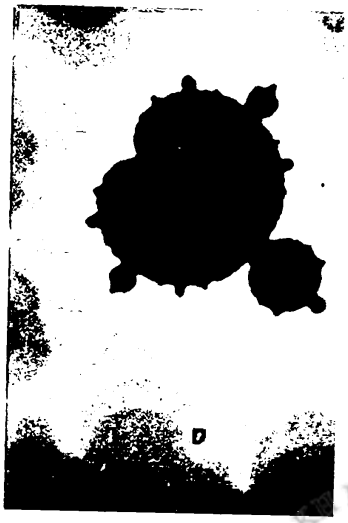
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ

ΤΟΜΟΣ Ι



ΣΤΥΡΟΣ Ν. ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

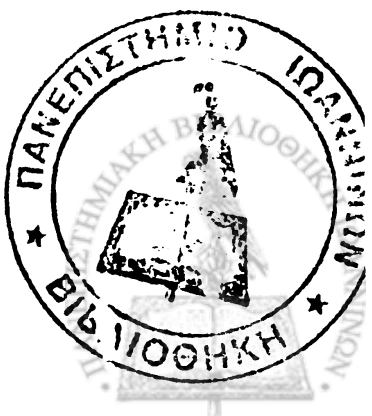
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ

ΤΟΜΟΣ Ι

ΣΠΥΡΟΣ Ν. ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ



ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ Ι

Σ.Ν. ΣΥΛΙΓΑΡΔΟΣ

Αφιερώνεται στην μνήμη του πολυαγαπημένου μου θείου
Δημοσθένη Φίλιου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

3. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

4 ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

5. ΚΑΝΟΝΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΕ ΚΛΑΣΙΚΑ ΚΑΙ ΚΒΑΝΤΙΚΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

6 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΚΕΝΤΡΟ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ Ι

Σ.Ν. ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

3. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

4. ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)

5. ΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΕ ΛΟΥΤΡΟ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ)

6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

"Τα πιο σημαντικά ερωτήματα στην ζωή είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος μόνο προβλήματα πιθανοτήτων"

Simon-Laplace (1812)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ:

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ **ΣΕΛ.13**

1.1 Γενικά
1.2 Το πρόβλημα της στατιστικής φυσικής

2.ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ **ΣΕΛ.23**

2.1 Η μακροσκοπική θερμοδυναμική κατάσταση
2.2 Θερμότητα - θερμοκρασία
2.3 Θερμοδυναμικοί νόμοι
2.4 Το ιδανικό αέριο (μια πρώτη επίσκεψη)
2.5 Εντροπία, ελεύθερη ενέργεια και μετασχηματισμός Legendre.
2.6 Θερμοδυναμική στην ισορροπία
2.7 1ος νόμος - ισόθερμη και αδιαβατική αλλαγή ιδανικού αερίου
2.8 2ος νόμος - απόδοση θερμικών μηχανών και ο κύκλος Carnot
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ- ΑΣΚΗΣΕΙΣ

3.ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ **ΣΕΛ.59**

3.1 Στοιχεία θεωρίας πιθανοτήτων
3.2 Βασικές στατιστικές έννοιες : μέση τιμή - διασπορά - ροπές
3.3 Η διωνυμική Κατανομή
3.4 Οι κατανομές Poisson και Gauss
3.5 Νόμος των μεγάλων αριθμών-θεώρημα κεντρικού ορίου
3.6 Αβεβαιότητα και εντροπία πληροφορίας
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ) **ΣΕΛ.103**

4.1 Ορισμός του ensemble-τύπος της μέσης τιμής
4.2 Ένα επιλύσιμο κλειστό σύστημα (N ανεξάρτητα σπιν)
4.3 Ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος
4.4 Αρνητική θερμοκρασία στο κλειστό σύστημα
4.5 Άλλα παραδείγματα κλειστών συστημάτων και προσέγγιση στην ισορροπία
4.6 Συμπεράσματα - συζήτηση
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ

5.ΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΕ ΛΟΥΤΡΟ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ) **ΣΕΛ.157**

5.1 Γενικά για το κανονικό ensemble (σύστημα σε λουτρό θερμότητας)
5.2 Μεγάλο-κανονικό ensemble (σύστημα σε λουτρό θερμότητας και λουτρό σωματίων)
5.3 Μέσες τιμές- Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz
5.4 Σύστημα N ανεξάρτητων σωματίων το κάθένα με δύο καταστάσεις ενέργειας 0 και ε
5.5 Αρνητική θερμοκρασία (μία νέα επίσκεψη)
5.6 Σωμάτιο σε "κουτί"
5.7 Συμπεράσματα
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

6.ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ **ΣΕΛ.189**

6.1 Παραμαγνητισμός
6.2 Περιστρεφόμενο διατομικό μόριο
6.3 Θερμοχωρητικότητες στερεών
6.4 Επίλογος
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Α.	**Ολοκληρώματα Gauss και παραγοντικά**	**ΣΕΛ.207**
Β.	**Κβαντική φυσική**	**ΣΕΛ.211**
Γ.	**Μορφοκλασματικά (fractals)**	**ΣΕΛ.219**

ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ **ΣΕΛ.247**

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1 Mandl F. "Στατιστική Φυσική" (1988)

2 Landau L.D. and Lifshitz E.M. "Statistical Physics" (Pergamon Press,1978)

3 Reif F. "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" (Mc Graw-Hill, 1965)

4 Kittel C. "Thermal Physics"(J. Wiley and Sons, 1969)

5 Stauffer D. and Stanley H.E. "From Newton to Mandelbrot"(Springer-Verlag, 1990)

6 Kubo R. "Statistical Mechanics" (North-Holland, 1967)

7 Turner R.E. and Betts D.S. "Introductory Statistical Mechanics"(Sussex University Press, 1974)

8 Γούναρης Γ. "Στατιστική Φυσική" (1975)

9 Βέργαδος Ι.Δ. και Τριανταφυλλόπουλος Η.Σ. "Στατιστική Φυσική" (1991)

10 Οικονόμου Ε.Ν. "Η Φυσική Σήμερα" (1990)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Ελληνική βιβλιογραφία είναι μάλλον περιορισμένη στο αντικείμενο της στατιστικής φυσικής. Πρωτοδιδάχθηκα το μάθημα αυτό στα Ιωάννινα το 1976 απο το βιβλίο του εξαιρετικού ερευνητή και δασκάλου μου, καθηγητή τώρα στο Πανεπιστήμιο Θεσαλονίκης, κ. Γ. Γούναρη. Το βιβλίο του ήταν στο πνεύμα του "Statistical Physics" των Landau και Lifshits γραμμένο όμως στην καθαρεύουσα, πράγμα που σύντομα το έκανε πρακτικά άχρηστο. Τον ίδιο χρόνο γνώρισα και το ευρύτερα διαδεδομένο βιβλίο "Στατιστική Φυσική" του Mandl που ήταν και το πρώτο που διάβασα στα Αγγλικά. Σήμερα κυκλοφορούν και μερικά ακόμη καλά βιβλία στην Ελληνική γλώσσα, όπως η "Στατιστική Φυσική" των συναδέλφων μου Τριανταφυλλόπουλου και Βέργαδου. Στην σαφώς πλουσιότερη Αγγλική βιβλιογραφία, εκτός απο τα προαναφερθέντα, υπάρχουν πολλά εξαιρετικά βιβλία όπως το "Thermal Physics" του Kittel, το "Intoductory Statistical Physics" των Turner και Betts, το "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" του Reif, κ.λ.π.

Οι διδακτικές ανάγκες για τα δύο εξαμηνιαία μαθήματα Στατιστική Φυσική I και II του φυσικού τμήματος του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με υποχρέωσαν να δώσω και την προσωπική μου πενιχρή συνεισφορά στο αντικείμενο της στατιστικής φυσικής. Αυτό έγινε απο την ιδιότητά μου ως θεωρητικού φυσικού συμπυκνωμένης ύλης που ασχολήθηκε με συναφή προς την στατιστική ερευνητικά θέματα. Στην περιοχή της στατιστικής φυσικής της συμπυκνωμένης ύλης με απασχόλησε, για πάνω απο μια δεκαετία, η κβαντική ηλεκτρονική δομή των υλικών παρουσία τυχαιότητας, αλλά και θέματα μη γραμμικής φυσικής (χάος, fractals, κ.λ.π.) όπου πάλι είναι απαραίτητη η στατιστική αντιμετώπιση. Τα τελευταία χρόνια ένα μεγάλο μέρος των ενδιαφερόντων μου εστιάσθηκε στις θεωρίες στατιστικών ensembles απο τυχαίες μήτρες με εφαρμογές σε μεσοσκοπικά συστήματα και σε θέματα κβαντικού χάους, που αποτελούν γενικότερα θέματα της στατιστικής φυσικής με στενή σχέση με όλους σχεδόν τους κλάδους της φυσικής. Μερικά ελκυστικά θέματα μοντέρνας στατιστικής φυσικής, όπως τα μορφοκλασματικά, συζητούνται στον 1ο τόμο, ενώ μια εκτενέστερη παρουσίαση τέτοιων θεμάτων θα γίνει κυρίως στον 2ο τόμο της έκδοσης.

Η ύλη που συμπεριλάβαμε στον πρώτο τόμο αφορά το υπόβαθρο της στατιστικής φυσικής και είναι η ελάχιστη δυνατή αφού καλύπτει μόνο το πρώτο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εξάμηνο της διδασκαλίας μου στους τεταρτοετείς φοιτητές του φυσικού τμήματος. Ο δεύτερος τόμος περιλαμβάνει την ουσία της στατιστικής φυσικής όπως την κλασσική και κβαντική στατιστική Ν-σωματίων, τα κβαντικά αέρια Fermi και Bose, τον μαγνητισμό, κ.λ.π. Αγνοήθηκαν αρκετά αλλά μάλλον δευτερεύουσας σημασίας θέματα που ίσως θα έπρεπε να συμπεριλαμβάνονται σε αυτή την ύλη. Οι λόγοι ήσαν αφ' ενός ο περιορισμένος χρόνος που είχαμε στην διάθεσή μας και αφ' ετέρου οι δυσμενέστατες συνθήκες που γίνεται η έκδοση όπως ελλειπής γραμματειακή υποστήριξη παρά τις φιλότιμες προσπάθειες ορισμένων γραμματέων, απουσία επιμέλειας του κειμένου, δυσκολίες εκτύπωσής του, κ.λ.π. Έτσι αναγκαστικά το κείμενο δακτυλογραφήθηκε, στο μεγαλύτερο μέρος του, προσωπικά απο τον συγγραφέα ενώ την επιμέλεια των σχημάτων έκανε ο Δημήτρης Κατσάνος με χρήση του υπολογιστή μας indigo. Για τις αβλεψίες και τα λάθη που θα βρεί ο αναγνώστης τον παρακαλώ να με συγχωρέσει.

Η ύλη κατανέμεται ως εξής: Μετά την εισαγωγή με το 1ο κεφάλαιο κρίθηκε αναγκαίο να συμπεριληφθεί μια εκτεταμένη εισαγωγή στην θερμοδυναμική στο 2ο κεφάλαιο, ενώ στο 3ο κεφάλαιο αντιμετωπίσθηκε η επίσης αναγκαία παρουσίαση των βασικών μεθόδων και αποτελεσμάτων της μαθηματικής στατιστικής (πιθανότητες, κατανομές και θεωρία πληροφοριών). Στο 4ο και το 5ο κεφάλαιο παρουσιάζονται το κλειστό και το σύστημα σε θερμική επαφή με λουτρό θερμοκρασίας, αντίστοιχα ενώ ο 1ος τόμος κλείνει με το κεφάλαιο 6 όπου ο αναγνώστης μπορεί να βρεί μερικές απο τις πλέον βασικές εφαρμογές. Σε κάθε κεφάλαιο δίνονται βασικές ερωτήσεις καθώς και μια σειρά ασκήσεων για εμπέδωση της θεωρίας. Υπάρχουν επίσης και τρία παραρτήματα: το ένα με τα ολοκληρώματα του Gauss και τα παραγοντικά, το άλλο με μερικά στοιχεία υπενθύμισης της απαραίτητης κβαντικής θεωρίας και το τρίτο μια εισαγωγή στα μορφοκλασματικά (fractals) στα πλαίσια ενημέρωσης στις σύγχρονες εξελίξεις στον τομέα της στατιστικής φυσικής. Οι εικόνες του εξωφύλλου είναι επίσης fractals απο μια μικρή συλλογή που διαθέτουμε.

Κλείνοντας τον μικρό μου πρόλογο υπενθυμίζω στον αναγνώστη πως η γνώση είναι, για όσους την διαθέτουν, ένα ανεκτίμητο πολύτιμο περιουσιακό αγαθό που δεν αγοράζεται αλλά ούτε και μπορεί να αποκτηθεί με κανενός είδους "υπερβατική short cut" αντιμετώπιση που είναι, δυστυχώς, το ιδανικό της σημερινής Ελληνικής κοινωνίας. Μπορεί κάποιος να αντιγράψει μερικές φορές, ακόμη και να "κλέψει", κ.λ.π., αλλά δεν θα μπορέσει ποτέ να

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κατανοήσει κάποιο μάθημα αν δεν εντρυφήσει με ζήλο, οπλισμένος με υπομονή και επιμονή και χωρίς την δαπάνη επίπονου προσωπικού έργου. Όπως ακριβώς ο γεωργός πρέπει να σπείρει, να οργώσει και να ποτίσει την γη την κατάλληλη εποχή για να θερίσει αργότερα τους καρπούς έτσι ακριβώς συμβαίνει και με την γνώση. Δεν υπάρχει εύκολος τρόπος για την μάθηση παρά μόνο σκληρή προσπάθεια μακράς διάρκειας που όμως αποφέρει καρπούς. Μια διαδικασία που μπορεί να συνοψισθεί και στην φράση: "η μάθηση έχει πικρές ρίζες αλλά πολύ γλυκά φρούτα".

Σπύρος Ευαγγέλου
Φθινόπωρο 1993

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

1.2 Το πρόβλημα της στατιστικής φυσικής

Κι όλο να λες, να λες, στα θάμβη της νυκτός
για ένα με γυάλινα πανιά - πλοίο που πάει
όλο βαθιά, όλο βαθιά, όσο που φεύγει εκτός
όξ' απ τον κύκλο των νερών - στα χάη

(Γ. Σκαρίμπας)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. 1 Γενικά

Η θεωρητική φυσική είναι η πρώτη επιστήμη που εκφράσθηκε με την γλώσσα των μαθηματικών, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν πολύ αργότερα και στις άλλες επιστήμες, όπως την χημεία, την βιολογία, κ.λ.π. Έτσι τα αποτελέσματα των πειραμάτων αλλά και των επιστημονικών παρατηρήσεων όχι μόνο διατυπώνονται αλλά προβλέπονται και ερμηνεύονται μέσω μαθηματικών σχέσεων και εξισώσεων. Είναι επομένως λογικό και η στατιστική, ένας σημαντικός κλάδος των μαθηματικών που αφορά την μελέτη συστημάτων που αποτελούνται απο μεγάλο αριθμό συστατικών ή υποσυστημάτων, να έχει εφαρμογές και στην φυσική. Η στατιστική μηχανική ή στατιστική φυσική είναι ο αντίστοιχος κλάδος της φυσικής που αποτελεί το αντικείμενο αυτού του συγγράμματος.

Η μαθηματική στατιστική είναι ο κλάδος των μαθηματικών που ασχολείται με την συστηματική επεξεργασία δεδομένων για συστήματα που αποτελούνται απο πολύ μεγάλο αριθμό συστατικών. Έχει ως σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων για το σύνολο αφού αξιοποιήσει όλες τις υπάρχουσες δυνατές πληροφορίες για τα επι μέρους, ενώ τον ουσιαστικό ρόλο στα συμπεράσματά της έχει και το γεγονός ότι το σύστημα αποτελείται απο πολύ μεγάλο αριθμό συστατικών. Ως αποτέλεσμα της στατιστικής διατυπώνονται νόμοι ορθοί για το σύνολο, παρά την αδυναμία μας να παρακολουθήσουμε την συμπεριφορά όλων των επι μέρους. Οι εφαρμογές της μαθηματικής στατιστικής είναι πολλές και καλύπτουν βασικές επιστήμες, όπως την βιολογία, την ψυχολογία, τη γενετική, κ.λ.π. Πολλά αποτελέσματα σε αυτές τις επιστήμες έγιναν γνωστά μόνο μέσω της στατιστικής, που συχνά προηγήθηκε της αυστηρής θεμελίωσής τους. Η θεωρία πληροφοριών και παιγνίων αλλά και η κυβερνητική, ρομποτική, κ.λ.π., είναι μερικά παραδείγματα μοντέρνων και παλαιότερων επιστημών που βασίζονται αποκλειστικά στην μαθηματική στατιστική.

Η στατιστική φυσική αποτελεί μια ειδική εφαρμογή της μαθηματικής στατιστικής ώστε απο τους μικροσκοπικούς νόμους της φυσικής να οδηγηθούμε σε συμπεράσματα και να επιτύχουμε την κατανόηση του φυσικού κόσμου που μας περιβάλλει. Ακριβέστερα, έχει ως σκοπό την ερμηνεία νόμων και τον υπολογισμό ποσοτήτων σε μακροσκοπικά (παρατηρήσιμα) φυσικά σώματα ή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

συστήματα ξεκινώντας απο δεδομένα σε μικροσκοπικό (ατομικό ή μοριακό) επίπεδο. Επομένως, η στατιστική φυσική αναπαράγει με αυστηρό τρόπο την παλαιότερη επιστήμη της θερμοδυναμικής που ορίζεται απο ένα σύνολο από συγκεκριμένους εμπειρικούς νόμους και τις σχέσεις μεταξύ τους στους οποίους υπακούουν τα μακροσκοπικά σώματα ή συστήματα. Μπορεί επίσης να ειπωθεί πως η θερμοδυναμική ασχολείται με τις ανταλλαγές θερμότητας μεταξύ μακροσκοπικών συστημάτων. Στα πλαίσια της στατιστικής φυσικής ο Maxwell διατύπωσε τον νόμο της κατανομής των ταχυτήτων στα μόρια ενός διαλυτού αερίου ενώ την χρονική εξέλιξη αυτής της κατανομής περιέγραψε ο Boltzmann. Η στατιστική φυσική θεμελιώνεται στις εργασίες των Maxwell, Boltzmann and Gibbs που επιβεβαιώνουν και συμπληρώνουν την θερμοδυναμική που οφείλεται στους Carnot, Kelvin and Joules.

Στην προφανή δυσκολία της στατιστικής φυσικής να προχωρήσει στην ερμηνεία του μακρόκοσμου, σε μια πορεία που ξεκινάει απο τον μικρόκοσμο, αναπόφευκτα υπεισέρχεται η πιθανοκρατική θεωρία όπου αναγκαστικά τον σημαντικό ρόλο έχει η έννοια της τυχαιότητας. Την τυχαιότητα είναι δύσκολο να την ορίσει αλλά και να την δικαιολογήσει κανείς. Προκύπτει επειδή το αποτέλεσμα των διάφορων γεγονότων ή συμβάντων που αφορούν πολύπλοκα φυσικά συστήματα δεν είναι σχεδόν ποτέ αυστηρά προκαθωρισμένο ώστε αυτά να θεωρούνται ακριβή ως προς την έκβασή τους. Η πλειοψηφία των φυσικών φαινομένων, κυρίως όταν αφορά συστήματα με μεγάλο αριθμό συστατικών, αποτελείται απο τυχαία γεγονότα τα οποία ερμηνεύονται μόνον με την θεωρία των πιθανοτήτων.

Η πιθανοκρατική ερμηνεία της φύσης είναι γνωστή στους φυσικούς απο την κβαντική θεωρία και την αρχή της αβεβαιότητας που ισχύουν στον μικρόκοσμο, παρά το γεγονός ότι οι βασικές εξισώσεις της κβαντομηχανικής δεν έχουν τυχαιότητα. Στην κβαντική η πιθανότητα σε μιά μέτρηση να βρεθεί το σωμάτιο σε μια συγκεκριμένη περιοχή του χωρόχρονου δίνεται απο την λύση μιας διαφορικής εξίσωσης, μέσω της κυματοσυνάρτησης που ερμηνεύεται ως το αντίστοιχο πλάτος πιθανότητας (η πιθανότητα είναι το μέτρο του πλάτους στο τετράγωνο), ενώ η ακριβής πρόβλεψη είναι αδύνατη όπως ακριβώς συμβαίνει στην ρίψη ενός νομίσματος όπου το αποτέλεσμα μπορεί να είναι κορώνα ή γράμματα. Στις περιπτώσεις αυτές είναι αδύνατη η απόλυτη γνώση αλλά μέσω της έννοιας της πιθανότητας προσδιορίζουμε μόνον τα ποσοστά να συμβεί το ένα ή το άλλο ενδεχόμενο αποτέλεσμα. Στο συμπέρασμα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ότι τα δύο ενδεχόμενα Κ ή Γ στην ρίψη ενός νομίσματος είναι ισοπίθανα οδηγηθούμεθα από τα αποτελέσματα για ένα μεγάλο αριθμό ρίψεων (πειραμάτων), δηλαδή μέσω μιας στατιστικής περιγραφής του συστήματος.

Την τελευταία εικοσαετία έχει γίνει σαφές, στα πλαίσια της θεωρίας του χάους, ότι η πιθανοκρατική ερμηνεία δεν αποτελεί αποκλειστικότητα ούτε της κβαντικής αλλά ούτε και των συστημάτων ή σωμάτων που αποτελούνται απο πολλά συστατικά, αλλά έχει γενικώτερη ισχύ στην φύση. Έχει ευρεθεί ότι τυχαία στατιστική συμπεριφορά, γνωστή με το όνομα "κλασσικό χάος", δεν σχετίζεται μόνο με τον μεγάλο αριθμό των συστατικών απο τα οποία αποτελείται ένα σύστημα αλλά προκύπτει ως αποτέλεσμα ακόμη και λίγων μη γραμμικών εξισώσεων που περιγράφουν την κίνηση στα πλαίσια της κλασσικής φυσικής. Όμως για τον καυτό αυτό νέο κλάδο της φυσικής που την ενώνει με πολλές άλλες επιστήμες, όπως τα μαθηματικά, την βιολογία, την πληροφορική, κ.λ.π. θα μιλήσουμε αλλού.

Ας επιστρέψουμε, λοιπόν στην στατιστική φυσική με την αναφορά στον πατέρα της Boltzmann (1844-1906) που με βάση την πιθανοκρατική ερμηνεία διατύπωσε την διάσημη σχέση του

$$S=k_B \ln\Omega. \qquad (1.1)$$

Η εξ. (1.1) συνδέει την εντροπία (S), μια μακροσκοπική ποσότητα που μετράει την αταξία ενος απομονωμένου (κλειστού) συστήματος, με τον αριθμό των μικροκαταστάσεων (Ω) στις οποίες μπορεί αυτό να υπάρξει μέσω της συμπαντικής σταθεράς k_B του Boltzmann. Με την (1.1) συνδεέται η θερμοδυναμική με την στατιστική και μπορεί επίσης να λεχθεί πως η (1.1), κατά κάποιον τρόπο, γεφυρώνει τον μακρόκοσμο με τον μικρόκοσμο. Η σχέση αυτή υπάρχει στο κεντρικό κοιμητήριο της Βιέννης γραμμένη στον τάφο του Boltzmann, που αυτοκτόνησε γιατί τότε δεν αποδέχονταν τις ιδέες του, ενώ ο θανατός του συμπίπτει ειρωνικά με την γέννηση της στατιστικής φυσικής.

Συνοψίζοντας, η στατιστική φυσική μας παρέχει την μέθοδο για να υπολογίσουμε τις ιδιότητες των σωμάτων που αποτελούνται απο έναν ορισμένο αλλά συνήθως μεγάλο αριθμό σωματίων, λαμβάνοντας υπ' όψιν όλα τα δεδομένα και τους φυσικούς νόμους σε μικροσκοπικό επίπεδο. Έτσι επιβεβαιώνεται για τα μακροσκοπικά σώματα με αυστηρό τρόπο η παλαιότερη εμπειρική αλλά ταυτόχρονα και μαθηματική επιστήμη της θερμοδυναμικής. Θα μπορούσε, λοιπόν, να διατυπωθεί χωρίς αυστηρότητα η μαθηματική σχέση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Sigma = \Theta + \frac{1}{N}\,\Theta_1 + \frac{1}{N^2}\,\Theta_2 + \ldots\,, \qquad (1.2)$$

απο την οποία φαίνεται πως η στατιστική φυσική (Σ) ισοδυναμεί με την θερμοδυναμική (Θ) μόνο στο όριο του μεγάλου αριθμού συστατικών (μορίων) $N \to \infty$. Οι διορθώσεις μεγαλύτερης τάξης που υπάρχουν στην εξ. (1.2) είναι απαραίτητες μόνον όταν ο N δεν είναι αρκετά μεγάλος αριθμός, π.χ. σε σχέση με τον αριθμό του Avogadro $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ που προσδιορίζει την τάξη μεγέθους του αριθμού των μορίων που αποτελούν τα μακροσκοπικά σώματα. Στην στατιστική μας ενδιαφέρει το γνωστό και ως θερμοδυναμικό όριο $N \to \infty$, για ορισμένα όμως συστήματα που αποτελούνται απο σχετικά μικρό αριθμό μορίων ή ατόμων, π.χ. μερικές εκατοντάδες, η στατιστική περιγραφή δεν ισοδυναμεί πλέον με την θερμοδυναμική. Αυτό συμβαίνει επειδή στο ανάπτυγμα (1.2) ο N είναι αρκετά μικρός αριθμός. Αυτή είναι η ενδιάμεση περίπτωση των μεσοσκοπικών συστημάτων (ούτε μικρο ούτε μακρο) που η μελέτη τους γίνεται αποκλειστικά με την στατιστική φυσική.

Η θερμοδυναμική όμως αποτυγχάνει κυρίως όταν το ανάπτυγμα (1.2) αποκλίνει (αντί να μικραίνουν οι όροι παραπάνω τάξης απειρίζοντα), όπως συμβαίνει κοντά στα κρίσιμα σημεία όπου συντελούνται αλλαγές (μεταβάσεις) φάσης. Μεγάλης σπουδαιότητας φαινόμενα μεταβάσεων φάσης, όπως η υπεραγωγιμότητα, η υπερρευστότητα, κ.λ.π., για να ερμηνευθούν απαιτούν απαραιτήτως την πλήρη μικροσκοπική στατιστική θεώρηση. Συμπεραίνουμε επομένως πως η θερμοδυναμική περιγραφή δεν αρκεί ακόμη και για πολλά μακροσκοπικά συστήματα όπου η πλήρης στατιστική περιγραφή με αφετηρία το μικροσκοπικό επίπεδο μελέτης είναι απολύτως αναγκαία. Όμως ακόμη και εάν η στατιστική φυσική ήταν απαραίτητη μόνο για να επιβεβαιώνει την θερμοδυναμική δεν θα έπαυε να αποτελεί ένα σπουδαίο επίτευγμα του ανθρώπινου νού. Θα πρέπει ίσως να αναφερθεί πως οι μέθοδοι της στατιστικής δεν είναι πάντα επιτυχείς αφού υπάρχουν περιπτώσεις όπως στην μελέτη υλικών της συμπυκνωμένης ύλης, π.χ. τα υγρά, όπου οι στατιστικοί υπολογισμοί είναι συχνά πολύ δύσκολοι έως ανέφικτοι.

1. 2 Το πρόβλημα της Στατιστικής Φυσικής

Η πλειοψηφία των συστημάτων της φυσικής αποτελείται απο μακροσκοπικά σώματα ή συστήματα, που αποτελούνται απο πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων ή μορίων. Ένα κομμάτι μετάλλου όπως 1 gr χαλκού ή 1 cm^3

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αέρα αποτελούν απλά παραδείγματα μακροσκοπικών συστημάτων αφού τα παρατηρούμε δια γυμνού οφθαλμού. Είναι προφανές ότι είναι άσκοπο να επιδιώξουμε την παρακολούθηση των επι μέρους κινήσεων των δισεκατομμυρίων ατόμων που αποτελούν τέτοια μακροσκοπικά σύστηματα με τις εξισώσεις της κλασσικής ή της κβαντικής Μηχανικής. Ο λόγος δεν είναι μόνον ο μεγάλος αριθμός των ατόμων ή μορίων, που είναι της τάξης του αριθμού του Avogadro (περίπου 10^{24}), αλλά και η ιδιαίτερη μορφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Όμως ακόμη κι αν γνωρίζαμε τις αλληλεπιδράσεις και υπήρχε τρόπος να επιλύσουμε όλες τις αντίστοιχες εξισώσεις του Newton ή του Schrödinger η πληθώρα των λύσεων θα απαιτούσε όλο το χαρτί που υπάρχει στην γή μόνο και μόνο για να τις καταγράψουμε!

Ας επικεντρωθούμε, λοιπόν, στο παράδειγμά μας μακροσκοπικού σώματος μικρής ποσότητας, που αποκαλείται συνήθως δείγμα, ενός κρυσταλλικού στερεού, π.χ. του νικελίου (Ni). Το Ni είναι ένα καλό μεταβατικό μέταλλο που δείχνει αυθόρμητη μαγνήτιση για θερμοκρασίες μικρότερες απο μια ορισμένη θερμοκρασία Curie (T_c) που συμβαίνει περίπου στους 600° Kelvin ενώ για θερμοκρασίες πάνω απο την T_c είναι παραμαγνητικό υλικό. Το δείγμα αυτό αν το υποβάλλουμε σε ακτινολογικό έλεγχο θα μας αποκαλύψει την μικροσκοπική του δομή: Τα άτομα του Ni ευρίσκονται σε μια περιοδική διευθέτηση και αποτελούν ένα κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα. Μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε την απόσταση μεταξύ των κοντινότερων ατόμων την οποία ονομάζουμε πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου που είναι της τάξης των μερικών Angstrom (1 A=10^{-8} cm). Υπενθυμίζεται πως το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι, για ευνόητους λόγους, της ίδιας τάξης μεγέθους. Επομένως αν και ο όγκος V του δείγματος είναι γνωστός τότε υπολογίζεται εύκολα κι ο συνολικός αριθμός N ατόμων του Ni που είναι ένας αριθμός της τάξης του10^{24}. Θεωρητικά, λοιπόν, το πρόβλημα ανάγεται στην εύρεση όλων των κβαντομηχανικών καταστάσεων που προκύπτουν απο την επίλυση της κβαντομηχανικής εξίσωσης του Schrödinger για τα N σωμάτια του δείγματός μας. Αυτό όμως, όπως προαναφέρθηκε, είναι ένα πολύ δύσκολο πρόβλημα πολλών σωματίων ακόμη κι αν κάνουμε δραστικές παραδοχές για το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων.

Το θεμελιώδες ερώτημα της στατιστικής φυσικής είναι: "πως είναι δυνατόν να περιγραφεί η μακροσκοπική κατάσταση του συστήματος των N σωματίων με βάση μια ορισμένη αλλά μικροσκοπική περιγραφή". Η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μικροσκοπική περιγραφή βασίζεται συνήθως σε μια κλασσική ή κβαντική Χαμιλτονιανή και επίλυση των αντίστοιχων εξισώσεων του Hamilton ή Schrödinger. Το ερώτημα συγκεκριμενοποιείται στην περίπτωση της εξάρτησης απο την θερμοκρασία μιας βασικής, πειραματικά μετρήσιμης σε πραγματικά υλικά ποσότητας, όπως είναι η θερμοχωρητικότητα υπο σταθερό όγκο V, που ορίζεται απο την σχέση

$$C_v(T)=\left(\frac{\vartheta E}{\vartheta T}\right)_v. \qquad (1.3)$$

Στην έκφραση (1.3) για την C_V υπεισέρχεται η ολική ενέργεια του μακροσκοπικού συστήματος E και η θερμοκρασία T. Η $C_V(T)$ δίνει την ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για να θερμάνει ποσότητα απο το υλικό μας μοναδιαίας μάζας κατά 1° Celcius ή Kelvin. Πειραματικά ευρέθη ότι για χαμηλές θερμοκρασίες T η $C_V(T)$ αποτελείται απο δύο συνιστώσες: έναν όρο που προέρχεται απο τις ταλαντώσεις των βαριών ατόμων του πλέγματος που έχει κυβική εξάρτηση απο την θερμοκρασία της μορφής $C_{ταλ}(T)=σταθ\cdot T^3$, ενώ υπάρχει και η συνεισφορά λόγω των ελαφρών ηλεκτρονίων απο τους εξωτερικούς φλοιούς των ατόμων με ελεύθερη κυκλοφορία στο μέταλλο που δίνει όμως την γραμμική σχέση $C_{ηλεκ}(T)=σταθ\cdot T$. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί πως σε ένα άμορφο υλικό, π.χ. το γυαλί, η θερμοχωρητικότητα λόγω ταλαντώσεων μπορεί να συμπεριφέρεται και ως $C_{ταλ}(T)=σταθ\cdot T^γ$ για χαμηλές T όπου ο εκθέτης γ είναι, εν γένει, ένας μη ακέραιος αριθμός. Ο εκθέτης γ σχετίζεται, σε ορισμένες περιπτώσεις, με την συμμετρία σε σμικρύνσεις ή μεγεθύνσεις στην δομή του γυαλιού που είναι γνωστή σαν μορφοκλασματική (ή fractal) δομή (Παράρτημα Γ). Το ερώτημα τώρα μπορεί να διατυπωθεί και ως εξής: "πως προκύπτει η συγκεκριμένη συμπεριφορά για την θερμοχωρητικότητα ξεκινώντας απο την μικροσκοπική περιγραφή μέσω επίλυσης της εξίσωσης του Schrödinger για το σύστημα των N ατόμων με λύσεις τις αντίστοιχες ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις;". Επισημαίνεται ότι η κβαντική περιγραφή είναι αναγκαία για την ερμηνεία της θερμοχωρητικότητας μόνο στις χαμηλές θερμοκρασίες ενώ αντίθετα για τις υψηλές θερμοκρασίες τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν πως παραμένει σταθερή και διάφορη του μηδενός, σύμφωνα με τον νόμο Dulong-Petit, στα πλαίσια της κλασσικής περιγραφής.

Στο πρόβλημά μας αναμένεται ένας αριθμός απο 3N κβαντομηχανικές καταστάσεις, με το 3 να προκύπτει λόγω της διάστασης του χώρου, και για να

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

βρούμε σε ποιά απο αυτές τις καταστάσεις είναι το σύστημα απαιτείται η απαρίθμησή τους (περίπου 10^{24} μετρήσεις!). Αλλά και απο την ίδια την κβαντική θεωρία αποκλείεται η εύρεση της συγκεκριμένης κατάστασης του συστήματος, γιατί οι ιδιοτιμές της ενέργειας είναι πολύ κοντά η μία στην άλλη λόγω του μεγάλου αριθμού τους N. Π.χ. στο βασικό παράδειγμα του ιδανικού αερίου ο αριθμός των καταστάσεων σε ένα πεπερασμένο ενεργειακό διάστημα αυξάνει εκθετικά με τον αριθμό των σωματίων N. Επομένως προκύπτει πως δύο γειτονικές κβαντικές καταστάσεις για το σύστημα των N σωματίων θα έχουν εκθετικά μικρές διαφορές στην ενέργεια (της τάξης: $\delta E \approx 10^{-N}$). Η διαφορά δύο ενεργειακών καταστάσεων δE εκτιμάται απο τον λόγο ενός μικρού ενεργειακού διαστήματος δια του αριθμού των καταστάσεων που υπάρχουν σε αυτό και είναι εκθετικά φθίνουσα συνάρτηση της εντροπίας S. Αυτό προκύπτει επειδή ο αριθμός των καταστάσεων στο συγκεκριμένο ενεργειακό διάστημα εκτιμάται απο τον τύπο (1.1) ως e^{-S/k_B}. Το δE είναι επομένως πολύ μικρότερο απο το σφάλμα στην μέτρηση της ενέργειας ΔE που εκτιμάται απο την αρχή της αβεβαιότητας ότι είναι $\Delta E \approx h/\Delta t$, σε χρόνο παρατήρησης Δt όπου h είναι η κβαντική σταθερά του Planck. Έτσι στο εύρος του σφάλματος ΔE περιέχονται πολλές καταστάσεις με αποτέλεσμα να είναι πρακτικά αδύνατον να εντοπίσουμε την κβαντική κατάσταση του συστήματος και η στατιστική περιγραφή με χρήση και της θεωρίας των πιθανοτήτων είναι η μόνη εφικτή.

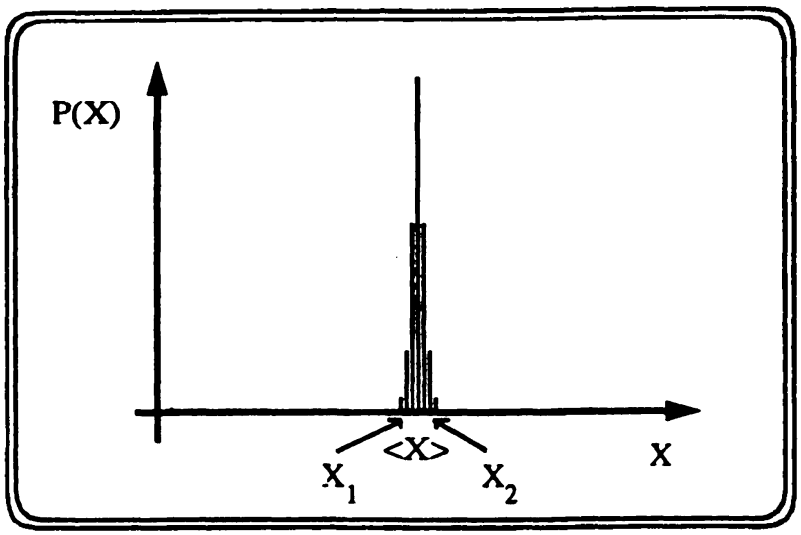
Όμως το πραγματικό υλικό του παραδείγματός μας είναι πάντα σε επαφή με το περιβάλλον και η συμπεριφορά του λογικά θα πρέπει να επηρεασθεί απο αυτό (είναι επίσης γνωστό πως η παρουσία του περιβάλλοντος οδηγεί από την κβαντική σε κλασσική περιγραφή). Επειδή ο αριθμός των συστατικών του είναι πολύ μεγάλος η αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον γίνεται με πολύπλοκο τρόπο. Επομένως η πιθανοκρατική περιγραφή είναι πάλι αναμενόμενη. Με άλλα λόγια οι ενεργειακές διαφορές των κβαντικών καταστάσεων του συστήματος είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις διαταραχές που προκαλούνται στο σύστημα λόγω του περιβάλλοντος και οι οποίες προξενούν μεταβάσεις μεταξύ των κβαντικών καταστάσεων με άμεσο αποτέλεσμα την αναγκαιότητα της πιθανοκρατικής ερμηνείας.

Σύμφωνα με τον ορισμό (1.3) απο το ολοκλήρωμα $\int_0^T C_V(T')dT'$ προκύπτει μιά ενδιαφέρουσα μακροσκοπική ποσότητα που αντιστοιχεί στην ολική

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ενέργεια Ε του συστήματος και είναι έμμεσα μετρήσιμη μέσω της $C_V(T)$ από το ολοκλήρωμα. Μας ενδιαφέρει, λοιπόν, η θεωρητική πρόβλεψη των λίγων μακροσκοπικών ποσοτήτων οι οποίες είναι δυνατόν να μετρηθούν πειραματικά αντί για καταστάσεις (π.χ. κβαντικές) των οποίων ο αριθμός είναι πρακτικά άπειρος, όπως στο παράδειγμά μας. Υπολογίζουμε μόνο λίγες μακροσκοπικές ποσότητες όπως την ενέργεια Ε (μέσω της $C_V(T)$), την πίεση P, τον όγκο V, την πυκνότητα ρ, κλπ και αγνοούμε τελείως τις 10^{24} μετρήσεις! Περιοριζόμαστε, λοιπόν, σε λίγες μεταβλητές όπου με πολύ μικρό αριθμό επανάληψης των πειραμάτων παίρνουμε τα ίδια αποτελέσματα μέσα στο συνηθισμένο (μικρό) πειραματικό σφάλμα. Επομένως, η συμπεριφορά των μακροσκοπικών συστημάτων, όπως ο κρύσταλλος του Ni, είναι απόλυτα καθορισμένη και οι τιμές των μακροσκοπικών μεταβλητών γνωστές με βεβαιότητα. Π.χ. οι τιμές της ενέργειας Ε απο τις επαναλήψεις του πειράματος, σε δεδομένη θερμοκρασία Τ, δεν θα είναι διακρίσιμες ούτε θεωρητικά αλλά ούτε και πειραματικά αλλά θα κυμαίνονται σε μιά πάρα πολύ στενή περιοχή γύρω απο μια στατιστική μέση τιμή. Για την ενέργεια η μέση τιμή ορίζεται ως <E> ενώ τα αποτελέσματα αναπαράγονται σε μακροσκοπική κλίμακα όπου η μέση τιμή <E> με μικρές διαφορές αντιστοιχεί στις μετρήσιμες τιμές της Ε (που είναι όλες περίπου ίδιες), παρ' όλο που αυτό δεν φαίνεται δυνατό απο μικροσκοπική άποψη. Όμως συμβαίνει επειδή οι σχετικές αποκλίσεις (διακυμάνσεις) γύρω από την μέση τιμή <E> είναι της τάξης $1/\sqrt{N}$, δηλ. τείνουν στο μηδέν στο θερμοδυναμικό όριο του μεγάλου Ν. Αλλά θα πρέπει να περιμένουμε τα παρακάτω κεφάλαια για να οδηγηθούμε σε πιο ακριβή συμπεράσματα όπου θα εξηγήσουμε γιατί τα σφάλματα στο λεγόμενο θερμοδυναμικό όριο του μακροσκοπικού σώματος τείνουν ασυμπτοτικά στο μηδέν από την σχέση (1.2) και η Στατιστική συμπίπτει με την Θερμοδυναμική.

Μια μακροσκοπική ποσότητα ενός συστήματος μεταβάλλεται, εν γένει, με τον χρόνο. Για το παράδειγμά μας η ανάγκη λήψης της μέσης τιμής <X> μπορεί εκτός απο επαναλήψεις των μετρήσεων στό ίδιο δείγμα να επιτευχθεί και με μεταβολή του χρονικού διαστήματος που γίνονται οι μετρήσεις σύμφωνα με την γνωστή ως αρχή της εργοδικότητας. Ένα σύστημα θεωρείται ότι είναι σε κατάσταση ολικής θερμοδυναμικής ή στατιστικής ισορροπίας όταν οι μέσες τιμές όλων των μακροσκοπικών μεταβλητών σε μικρά και μεγάλα χρονικά διαστήματα πρακτικά συμπίπτουν. Όταν η ισορροπία επιτυγχάνεται



Σχ. 1.1. Η P(X) δίνει την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας που υπολογίζεται στην στατιστική φυσική και αφορά πειραματικές μετρήσεις μιας μακροσκοπικής μεταβλητής X (η πιθανότητα να βρεθεί η τιμή X στο απειροστικό διάστημα (X,X+dX) είναι το εμβαδόν P(X) dX ενώ στο (X_α,X_β) είναι το πεπερασμένο ολοκλήρωμα της P(X)dX με όρια τα X_α,X_β). Η πιο πιθανή τιμή στην κατανομή του σχήματις είναι η μέση τιμή <X> ενώ οι μέγιστες αποκλίσεις είναι οι τιμές X_1 και X_2 που για μακροσκοπικά συστήματα δεν απέχουν πολύ απο την <X>. Βλέπουμε πως η P(X) είναι εξαιρετικά απότομη γύρω απο την <X> ώστε η <X> μπορεί να θεωρηθεί ως η παρατηρήσιμη θερμοδυναμική τιμή X. Με άλλα λόγια, στο όριο μεγάλου N η στατιστική μέση τιμή <X> είναι ισοδύναμη με την θερμοδυναμική τιμή X.

για περιορισμένο αριθμό μεταβλητών τότε ονομάζεται μερική θερμοδυναμική ισορροπία. Σε ένα σύστημα απομονωμένο απο το περιβάλλον ο χρόνος προσέγγισης στην ισορροπία απο μια αυθαίρετη αρχική κατάσταση αποκαλείται χρόνος αποκατάστασης ή εφησύχασης του συστήματος. Εξισώσεις που περιγράφουν την προσέγγιση στην ισορροπία είναι του τύπου Master και αφορούν μεταβάσεις μεταξύ των κβαντικών μικροκαταστάσεων του συστήματος που θεωρούνται ισοπίθανες. Θα διαπραγματευθούμε κυρίως την περιγραφή των ιδιοτήτων στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η στατιστική φυσική σε καταστάσεις εκτός ισορροπίας είναι ένα μάλλον δύσκολο θέμα που αφέθηκε ηθελημένα εκτός των περιεχομένων του τόμου που κρατάτε στα χέρια σας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

2.1 Η μακροσκοπική θερμοδυναμική κατάσταση
2.2 Θερμότητα - θερμοκρασία
2.3 Θερμοδυναμικοί νόμοι
2.4 Το ιδανικό αέριο (μια πρώτη επίσκεψη)
2.5 Εντροπία, ελεύθερη ενέργεια και μετασχηματισμός Legendre.
2.6 Θερμοδυναμική στην ισορροπία
2.7 1ος νόμος - ισόθερμη και αδιαβατική αλλαγή ιδανικού αερίου
2.8 2ος νόμος - απόδοση θερμικών μηχανών και ο κύκλος Carnot
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ- ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

2. 1 Η μακροσκοπική θερμοδυναμική κατάσταση

Τα μακροσκοπικά σώματα ή συστήματα ορίζονται απο το γεγονός ότι τα αντιλαμβανόμαστε με τις αισθήσεις μας, έχουν δηλ. μέγεθος κατά πολύ μεγαλύτερο των ατόμων και των μορίων και είναι κοντά στο ανθρώπινο μέγεθος ενώ αποτελούνται απο έναν υπερβολικά μεγάλο αριθμό ατόμων ή μορίων. Το μακροσκοπικό σύστημα μπορεί να είναι σε μία συγκεκριμένη μορφή (φάση) ή σε συνδυασμό απο μορφές(φάσεις) της ύλης, όπως είναι η στερεά, η υγρά, η αέρια, το πλάσμα, κ.λ.π. Η μακροσκοπική κατάσταση ενός συστήματος χαρακτηρίζεται από τις μακροσκοπικές μεταβλητές, όπως είναι η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T), ενώ ένας μαγνήτης χαρακτηρίζεται αντίστοιχα απο την μαγνήτιση (M), το μαγνητικό πεδίο (H) και την θερμοκρασία (T).

Η θερμοδυναμική περιγράφει τούς νόμους στους οποίους υπακούουν τα μακροσκοπικά συστήματα που εμφανίζονται κυρίως μέσω των ανταλλαγών θερμότητας μεταξύ τους. Οι θερμοδυναμικοί νόμοι εκφράζονται με σχέσεις στις οποίες υπακούουν οι μακροσκοπικές μεταβλητές. Τέτοιες σχέσεις συμφωνούν με τις βασικές γνωστές παρατηρήσεις (π.χ. ότι η θερμότητα ρέει πάντα απο το θερμότερο στο ψυχρότερο). Επομένως η θερμοδυναμική περιγραφή βασίζεται στην αναγνώριση ενός μικρού αριθμού απο μακροσκοπικές μεταβλητές και την επινόηση εμπειρικών σχέσεων μεταξύ τους. Οι σχέσεις εξάρτησης της μορφής

$$P=f(V,T) \text{ ή } M=f(H,T), \qquad (2.1)$$

μεταξύ των μακροσκοπικών μεταβλητών λέγονται καταστατικές εξισώσεις. Η (2.1) δηλώνει ότι η γνώση της θερμοκρασίας T και του όγκου V ή του μαγνητικού πεδίου H καθορίζουν την πίεση P και την μαγνήτιση M του συστήματος αντίστοιχα. Η συνάρτηση f στην (2.1) διαφέρει απο σύστημα σε σύστημα και είναι χαρακτηριστική για το συγκεκριμένο υλικό απο το οποίο αυτό αποτελείται.

Η μακροσκοπική κατάσταση, που ονομάζεται και θερμοδυναμική κατάσταση καθορίζεται απο λίγες μακροσκοπικές μεταβλητές αλλά απαραίτητα και απο την καταστατική εξίσωση. Όπως προαναφέρθηκε (στο Κεφ. 1) όταν η μακροσκοπική κατάσταση δεν αλλάζει με τον χρόνο τότε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

θεωρούμε οτι το σύστημα είναι σε ολική θερμοδυναμική ισορροπία. Όπως θα δούμε στην συνέχεια στην μακροσκοπική κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί ένας φοβερά μεγάλος αριθμός κβαντομηχανικών (μικρο)καταστάσεων. Όταν το σύστημα δεν ευρίσκεται στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας συνήθως αρκεί ένα μικρό χρονικό διάστημα τ (ο χρόνος αποκατάστασης ή εφησύχασης) για να πάει προς αυτή. Είναι όμως δυνατόν σε πολύπλοκα συστήματα ο χρόνος τ να είναι πάρα πολύ μεγάλος οπότε και τα αντίστοιχα συστήματα ονομάζονται μετασταθή.

2. 2 Θερμότητα - Θερμοκρασία

Δύο νέες έννοιες που είναι απαραίτητες στην περιγραφή των θερμοδυναμικών νόμων είναι η θερμοκρασία και η θερμότητα. Η θερμοκρασία Τ είναι γνωστή στην καθημερινή μας ζωή απο τον ορισμό του ψυχρού και του θερμού. Παρατηρούμε οτι δεν υπάρχει ανάλογη έννοια της θερμοκρασίας στην κλασσική μηχανική, όπως υπάρχει π.χ. για την πίεση και τον όγκο. Είναι ευρύτερα γνωστό ότι αν δύο σώματα που έχουν θερμανθεί με διαφορετικό τρόπο έλθουν σε επαφή το θερμότερο θα ψυχθεί και το ψυχρότερο θα θερμανθεί. Σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι τα σώματα ανταλλάσουν θερμότητα. Η θερμότητα είναι μια μορφή ενέργειας και τα σώματα ανταλλάσουν στην ουσία ενέργεια. Το σώμα που δίνει ενέργεια είναι αναγκαστικά θερμότερο απο αυτό που παίρνει. Επομένως ως θερμό σώμα ορίζεται αυτό που θερμαίνει, π.χ. το χέρι μας σε επαφή μαζί του, γιατί δίνει ενέργεια ενώ το ψυχρό αυτό που μας παίρνει (ή του δίνουμε) ενέργεια.

Η κατάταξη των σωμάτων ανάλογα με την δυνατότητά τους να δίνουν ενέργεια επιτυγχάνεται μέσω ενός θερμομετρικού δείκτη, που είναι το γνωστό μας θερμόμετρο. Το θερμόμετρο μετράει την θερμοκρασία Τ και η λειτουργία του βασίζεται στην ευαισθησία των σωμάτων όταν αυξάνει η θερμοκρασία τους. Η δημιουργία των θερμομέτρων εκμεταλεύεται το γεγονός της διαστολής (αύξηση του όγκου V) με αύξηση της Τ σε υγρά ή στερεά σώματα. Ένα ορισμένο είδος αερίων, τα ιδανικά αέρια, διαστέλλονται με τον ίδιο γραμμικό τρόπο, ώστε η αύξηση της Τ να υπολογίζεται άμεσα απο τις αλλαγές στον όγκο μιας ορισμένης ποσότητας αερίου. Έτσι αν αντιστοιχίσουμε στόν όγκο V_0 το σημείο που ένα υγρό γίνεται πάγος και στον όγκο V_{100} το σημείο βρασμού του τότε ο 1° Celcius δίνεται απο το γινόμενο $(V_{100} - V_0)/100$. Αντίστοιχα, αφού στον όγκο $V_{100} - V_0$ αντιστοιχεί διαφορά θερμοκρασίας 100° C τότε η

θερμοκρασία Τ που αντιστοιχεί σε όγκο V δίνεται απο τον λόγο $100\,(V - V_0)/(V_{100} - V_0)$.

Στην φυσική όμως χρησιμοποιούμε την απόλυτη κλίμακα θερμοκρασίας Kelvin που αρχίζει απο το απόλυτο μηδέν (− 273.15° C). Ορίζεται απο την σχέση $T=T_C+273.15$, όπου T_C η θερμοκρασία στην κλίμακα Celcius. Έτσι η απόλυτη θερμοκρασία δωματίου λαμβάνεται συνήθως ως 17° C ή 17+273=300° Kelvin. Μερικές χώρες χρησιμοποιούν την κλίμακα του Farenheit που επιτρέπει την ανάγνωση της ένδειξης σε Celcius μέσω της σχέσης $T_C=(5/9)(T_F-32)$. Οι 32° F αντιστοιχούν σε 0° C και οι 212° F σε 100° C, αντίστοιχα. Το μηδέν της κλίμακας του Farenheit αντιστοιχεί στην θερμοκρασία ενός μίγματος από πάγο και αλάτι, ενώ οι 100 °F στην θερμοκρασία ενός ελαφρά πυρέσσοντος ανθρώπου.

Από τα παραπάνω βλέπουμε πως για τα ιδανικά αέρια ισχύει ο λόγος $T/273=V/V_0$, δηλαδή η απόλυτη θερμοκρασία Τ είναι ανάλογη του όγκου του αερίου V. Επομένως, είναι λογικό στο απόλυτο μηδέν (−273.15° C) ο όγκος ενός αερίου η στερεού να είναι ο ελάχιστος δυνατός και δυνατόν να ληφθεί ακριβώς μηδέν, οπότε η σχέση $-100\,V_0/(V_{100} - V_0)$ θα δίνει ακριβώς την τιμή −273.15° C. Στις πολύ μικρές θερμοκρασίες το απόλυτο μηδέν προσεγγίζεται με μεθόδους της κρυογενικής μέχρι 10^{-5} ° K με την μέθοδο της αδιαβατικής ψύξης. Αντίθετα οι πάρα πολύ μεγάλες θερμοκρασίες, της τάξης των εκατομυρίων βαθμών, παρατηρούνται σε πυρηνικές εκρήξεις και στα άστρα. Η υπόθεση, υπο μορφήν θερμοδυναμικού νόμου, ότι υπάρχει άνω όριο στην θερμοκρασία, της τάξης των 10^{12} °K, δεν έχει τύχει ευρύτερης αποδοχής.

2. 3 Οι θερμοδυναμικοί νόμοι

Είναι απο τους πλέον βασικούς νόμους της φύσης. Τέτοιοι νόμοι δεν υπάρχουν πολλοί ενώ κάποιος θα έλεγε ότι μετριούνται στα δάκτυλα του ενός χεριού. Ο κύριος σκοπός των επιστημών, και της φυσικής, είναι ο περιορισμός του απρόβλεπτου μέσω τέτοιων γενικών νόμων που κυβερνούν την φύση. Μια περαιτέρω βασική επιδίωξη όλων των επιστημών είναι και η μείωση των νόμων στους απολύτως απαραίτητους γενικούς νόμους, ώστε να επιτευχθεί η συμπύκνωση όλης της γνώσης και να συντελεσθεί η έκφρασή της με τον ελάχιστο αριθμό απο ακριβείς και ελκυστικούς μαθηματικούς τύπους. Οι Newton, Maxwell και Einstein έχουν δημιουργήσει ευρύτερα γνωστούς τέτοιους νόμους στην κλασσική φυσική, τον ηλεκτρομαγνητισμό, και την σχετικότητα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο Einstein προσπάθησε μέχρι το τέλος της ζωής του (για 30 χρόνια) αλλά χωρίς επιτυχία να ενοποιήσει και τους νόμους των βαρυτικών και των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων.

Η εύρεση νόμων αρχίζει με την προσπάθεια, σε πρώτο στάδιο, να αποκτηθούν εμπειρικές γνώσεις απο πειραματικές παρατηρήσεις. Στην συνέχεια επιδιώκεται η γενίκευση. Αυτό το δεύτερο στάδιο αποτελεί την βασική θεωρητική εργασία που περιλαμβάνει πολλούς υπολογισμούς αλλά απαραιτήτως και στοιχεία έμπνευσης. Όμως η δημιουργία των γενικών νόμων δεν είναι αρκετή αφού σε ένα τρίτο στάδιο απο τους γενικούς νόμους οδηγούμεθα με λογικό τρόπο στους ειδικούς νόμους που απαιτούνται πλέον για την εξήγηση συγκεκριμένων φαινομένων και πειραματικών αποτελεσμάτων. Οι ειδικοί αυτοί νόμοι πάντα ελέγχονται με το πείραμα.

Ποιοί είναι λοιπόν οι νόμοι της θερμοδυναμικής; Θα λέγαμε συνοπτικά ότι θερμοδυναμική είναι η μελέτη των κανόνων με τους οποίους τα σώματα ανταλλάσουν θερμότητα ώστε οι θερμοδυναμικοί νόμοι να μας επιτρέπουν την διατύπωση λογικών σχέσεων μεταξύ θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων των σωμάτων καθώς και αρχές που αφορούν τις αλλαγές κατάστασης των σωμάτων. Περιληπτικά:

Ο **μηδενικός νόμος** δηλώνει την τάση των σωμάτων για εξίσωση των θερμοκρασιών τους όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και διατυπώνεται ως εξής: "Δύο σώματα σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους έχουν την ίδια θερμοκρασία". Είναι ένας εμπειρικός νόμος που επιτρέπει την δημιουργία της θερμομετρικής κλίμακας και την λειτουργία των θερμομέτρων.

Ο **πρώτος νόμος** αποτελεί την διατύπωση της αρχής διατήρησης της ενέργειας σε ένα απομονωμένο σύστημα. Είναι γνωστό ότι η αρχή διατήρησης της ενέργειας έχει γενική ισχύ άρα και στην θερμοδυναμική εφόσον η θερμότητα είναι μια μορφή ενέργειας. "Σε ένα απομονωμένο σύστημα η ολική ενέργεια που είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας ούτε δημιουργείται ούτε καταστρέφεται αλλά διατηρείται". Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια ενός σώματος ισούται με το έργο πού έγινε στο σώμα αλλά και την ενέργεια που μεταφέρθηκε σε αυτό υπο μορφήν θερμότητας.

Ο **δεύτερος νόμος** δίνει την κατεύθυνση της ροής της θερμότητας, η οποία δεν συμβαίνει ποτέ απο ένα ψυχρό σώμα σε ένα θερμό σώμα. Επιπλέον εισάγει την έννοια της εντροπίας που δεν μειώνεται ποτέ σε ένα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

απομονωμένο σύστημα αλλά συνεχώς αυξάνει. Η εντροπία λαμβάνει την μέγιστη τιμή της στην κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Εν συντομία, ο δεύτερος νόμος διατυπώνει την τάση των σωμάτων για μετάβαση στην θερμική ισορροπία, ενώ επιβάλλει τον γνωστό κανόνα ότι απο την θερμική κίνηση των μορίων δεν είναι δυνατόν να παραχθεί μηχανικό έργο. Απο τα παραπάνω είναι προφανές ότι ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος είναι απόλυτος και ισχύει με ακρίβεια ο δεύτερος νόμος είναι σχετικός γιατί απαιτεί την παρουσία πολλών συστατικών.

Ο **τρίτος νόμος** αφορά αποκλειστικά την έννοια της εντροπίας, που δηλώνει την αταξία ενός συστήματος. Η εντροπία, λογικά, αυξάνει με την θερμοκρασία που αυξάνει και την αταξία ενός συστήματος. Απαιτείται επομένως στο απόλυτο μηδέν (T=0 °K) η εντροπία να λαμβάνει την ελάχιστη δυνατή της τιμή, εφ΄όσον εκεί αναμένεται να υπάρχει η απόλυτη τάξη. Η περαιτέρω παραδοχή είναι ότι η εντροπία σε θερμοκρασία ίση με το απόλυτο μηδέν είναι ακριβώς μηδέν, δηλαδή S(T=0)=0.

2. 4 Το ιδανικό αέριο (μια πρώτη επίσκεψη)

2.4.1 Η καταστατική του εξίσωση

Είναι φυσιολογικό τα αέρια να μην είναι ποτέ τέλεια αφού τα μόρια που τα αποτελούν εκτελούν τυχαίες κινήσεις, σε αντιδιαστολή με τα στερεά στα οποία τα άτομα είναι συνήθως διατεταγμένα σε τακτοποιημένες διευθετήσεις και μπορούμε να τα θεωρήσουμε ως τέλεια (ένας κρύσταλλος, όπως το διαμάντι, είναι πάντα ένα ευπρόσδεκτο δώρο!). Έτσι ενώ ο τίτλος του θέματός μας "ιδανικό αέριο" ακούγεται ειρωνικά εμείς με αυτόν απλώς θα εννοούμε το αέριο στο οποίο μόνο η κίνηση τών μορίων παίζει ρόλο ενώ αγνοούνται οι μοριακές συγκρούσεις και αλληλεπιδράσεις. Είναι γνωστό πως τα ιδανικά αέρια είναι πολύ αραιά και για αυτά ισχύει ο νόμος του Boyle που δηλώνει πως αλλαγές στην πίεση (P) ή τον όγκο (V) δεν μεταβάλλουν το γινόμενο P·V, το οποίο μένει σταθερό. Σε σταθερή πίεση P μεταβάλλοντας τον όγκο V και την θερμοκρασία T δεν αλλάζει ο λόγος V/ T που παραμένει επίσης σταθερός. Απο τις δύο αυτές εμπειρικές παρατηρήσεις οδηγούμεθα κατευθείαν στην σχέση

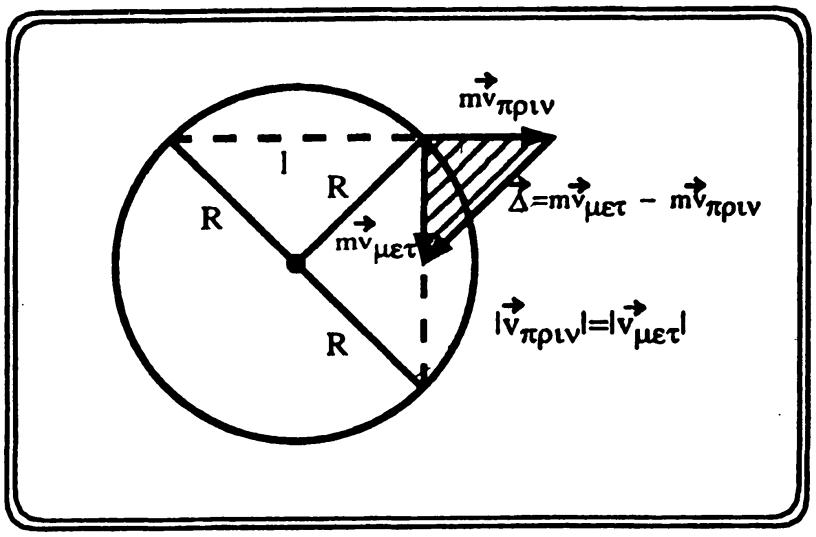
$$PV/T=\text{σταθ.}, \qquad (2.2)$$

που είναι η γνωστή καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επιδίωξή μας είναι τώρα να εξετάσουμε την σχέση μεταξύ της κίνησης των μορίων και της θερμοκρασίας. Ας θεωρήσουμε ένα σφαιρικό δοχείο ακτίνας R το οποίο περιέχει N μόρια του αερίου και θα ακολουθήσουμε την κίνηση ενός μορίου μεταξύ δύο διαδοχικών συγκρούσεων στα τοιχώματα του δοχείου (ίδε Σχ. 2.1). Στο πρόβλημα αυτό θα αγνοήσουμε τις μοριακές συγκρούσεις. Μόλις το μόριο ανακλάται στο τοίχωμα θα εξακολουθήσει να κινείται σε κάποια άλλη κατεύθυνση με την ίδια ταχύτητα πριν και μετά την σκέδαση αφού η σκέδαση είναι ελαστική. Αν $\vec{v}$, είναι η μοριακή ταχύτητα, v το μέτρο της και l το μήκος της διαδρομής μεταξύ δύο συγκρούσεων η πρώτη κρούση με το τοίχωμα θα συμβεί μετά απο χρόνο τ=l/ v. Άρα η συχνότητα κρούσεων με τα τοιχώματα είναι v/ l φορές ανα sec. Ως αποτέλεσμα του σφυροκοπήματος των τοιχωμάτων απο τα μόρια οι δυνάμεις των N μορίων που περιέχει το δοχείο ενώνονται και δημιουργούν μία συνιστώσα πίεση που εξασκείται στα τοιχώματα του δοχείου.

Απο τον νόμο του Newton η δύναμη που εξασκείται σε ένα μόριο κατα την ελαστική σκέδαση με το δοχείο είναι:



Σχ. 2.1. Αναπαρίσταται σχηματικά η κίνηση ενός απο τα N μόρια αερίου σε σφαιρικό δοχείο ακτίνας R. Η κίνηση κατα μήκος του τόξου l επιτρέπει τον υπολογισμό της δύναμης και της ολικής πίεσης P στα τοιχώματα.

$$F=\frac{\Delta}{\tau}=\frac{\Delta v}{l}, \qquad (2.3)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου Δ είναι η αλλαγή της ορμής κατά την σκέδαση και εφ' όσον αυτή συμβαίνει v/ l φορές ανα sec. Απο την ομοιότητα των δύο τριγώνων στο Σχ. 2.1 παίρνουμε:

$$\frac{\Delta}{l}=\frac{mv}{R}, \tag{2.4}$$

άρα

$$F=\frac{mv^2}{R}. \tag{2.5}$$

Πρατηρούμε ότι το μήκος l απουσιάζει απο την σχέση (2.5) άρα μόρια με διαφορετικά l δίνουν την ίδια συνεισφορά στην ολική δύναμη που προέρχεται απο όλα τα μόρια. Έχουμε λοιπόν

$$F_{ολ}=\frac{N\,mv^2}{R} \tag{2.6}$$

και παρατηρούμε ότι μπορούμε να ορίσουμε την μέση πίεση

$$P=\frac{F_{ολ}}{S}=\frac{N\,mv^2/R}{4\pi R^2}=\frac{N\,mv^2}{3V} \tag{2.7}$$

και

$$P\,V=\frac{1}{3}N\,m\langle v^2\rangle=\frac{2}{3}E, \tag{2.8}$$

όπου $E=(1/2)\,N\,m\langle v^2\rangle$ είναι η ολική ενέργεια και $V=(4/3)\pi R^3$ ο όγκος. Παρατηρούμε οτι στην (2.8) το τετράγωνο της ταχύτητας v^2 έχει αντικατασταθεί απο την αντίστοιχη μέση τιμή $\langle v^2\rangle$ που προκύπτει αν προσθέσουμε όλες τις αντίστοιχες τετραγωνισμένες τιμές ταχύτητας καθενός εκ των μορίων και στην συνέχεια διαιρέσουμε με τον αριθμό τους.

Η εξ. (2.8) αποδείχθηκε απο τον Bernoulli το 1738 και αν συνδυασθεί με την καταστατική εξίσωση των αερίων , P V= σταθ. T, δίνει την σχέση αναλογίας

$$T \propto \langle v^2\rangle, \tag{2.9}$$

απο την οποία προκύπτει ότι η θερμοκρασία είναι ανάλογη της μέσης τετραγωνικής ταχύτητας ή της μέσης κινητικής ενέργειας των μορίων. Στην απλή σχέση (2.9) που καταλήξαμε θα πρέπει να λάβει υπ' όψιν ο αναγνώστης ότι έχουμε την μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας $\langle v^2\rangle$ ενώ επίσης και το μήκος l αναφέρεται στο μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής που είναι η μέση τιμή που προκύπτει απο τα αντίστοιχα μήκη για όλα τα μόρια. Η μέση τιμή στην (2.9) προσδιορίζει την θερμοκρασία που είναι ένα βασικό στατιστικό μέγεθος στο οποίο θα βασισθούμε στην συνέχεια, ενώ όπως και με την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

θερμοκρασία στην (2.9), όλες οι θερμοδυναμικές μεταβλητές θα προκύψουν απο αντίστοιχες στατιστικές μέσες τιμές!

2.4.2 Ο νόμος του Avogadro

Η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου είναι

$$<\varepsilon> = \frac{m<v^2>}{2} \qquad (2.10)$$

και απο την (2.9) αναμένεται οτι θα παραμένει η ίδια για όλα τα μόρια σε ορισμένη σταθερή Τ. Ένα βασικό αποτέλεσμα της κλασσικής μηχανικής για μόρια ίδιας ενέργειας είναι ότι τα βαριά τρέχουν πιο αργά ενώ τα ελαφρά πιο γρήγορα. Αφού $PV=(1/3)Nm<v^2>$, όπου το $m<v^2>$ είναι το ίδιο με δεδομένα Ρ, V και Τ αναμένεται ότι και ο αριθμός των μορίων Ν θα παραμένει σταθερός. Αυτός είναι ο γνωστός νόμος του Avogadro: Σε θερμοκρασία $T=0^o$ C, πίεση 760 mmHg και όγκο $V=1cm^3$ ο αριθμός των μορίων είναι πάντα 2.7×10^{19}.

Παράδειγμα: Ο 2.7×10^{19} είναι ένας υπερβολικά μεγάλος αριθμός αφού ακόμη κι αν υπάρχει διαρροή ενός εκατομμυρίου μορίων ανα sec θα απαιτηθούν ένα εκατομμύριο έτη (!) ή 10^{13} sec για να αδειάσει δοχείο $1cm^3$.

Ο λόγος $N/V = 3P/(m<v^2>)$ είναι προφανώς σταθερός σε σταθερή πίεση για όλα τα αέρια και για ένα mole (n=1) αερίου σε κατάσταση ιδανικού αερίου ισχύει

$$P\,V = k_B\,N_A\,T\,, \qquad (2.11)$$

όπου $k_B=1.38\cdot10^{-16}$ erg/ K είναι η σταθερά του Boltzmann, ενώ η $R=k_BN_A$ είναι γνωστή ως η συμπαντική σταθερά των αερίων ($N_A \approx 6\cdot10^{23}$). Επίσης ο νόμος των ιδανικών αερίων γράφεται και χρησιμοποιείται ευρύτερα στη μορφή

$$P\,V = n\;R\,T\,, \qquad (2.12)$$

όπου $n = N / N_A$ είναι το ποσό μάζας του υλικού σε γραμμομόρια (mole).

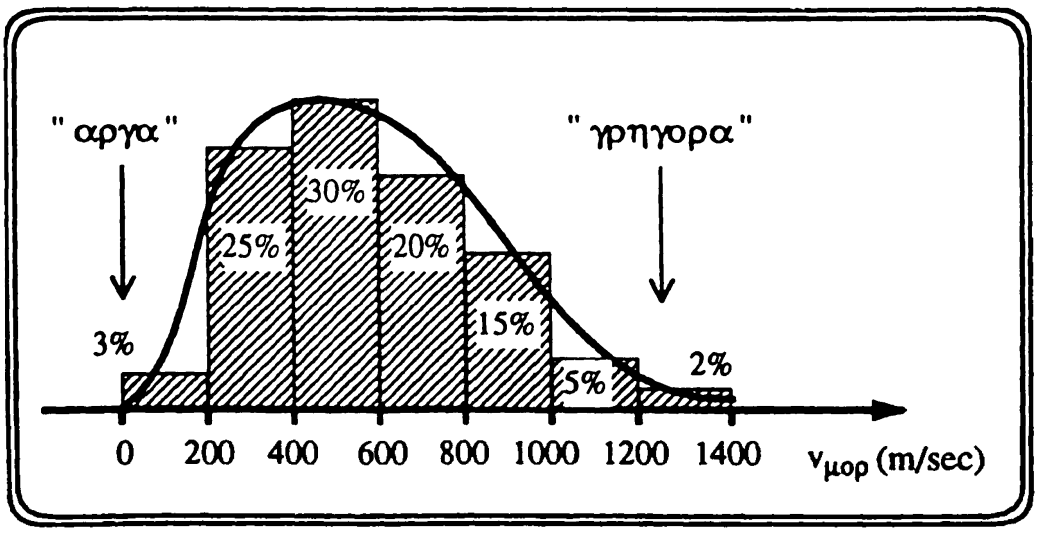
2.4.3 Μοριακές ταχύτητες

Τίθεται τώρα το εξής ερώτημα: είναι ίδιες οι ταχύτητες για όλα τα μόρια που συνιστούν το ιδανικό αέριο; Η προφανής απάντηση είναι πως η ταχύτητά τους δεν είναι η ίδια αλλά ποικίλλει σε ένα εύρος τιμών απο την τιμή μηδέν μέχρι πολύ μεγάλες τιμές. Αν συνδυάσουμε την εξίσωση του ιδανικού αερίου

(2.11) με την εξίσωση του Bernoulli (2.8) για την μέση ενέργεια ανα μόριο που είναι ανάλογη της θερμοκρασίας Τ ισχύει με ακρίβεια η σχέση

$$<\varepsilon> = \frac{m<v^2>}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \qquad (2.13)$$

Ο παράγοντας 3 προκύπτει λόγω των τριών βαθμών ελευθερίας του συστήματος ώστε η ενέργεια ανά βαθμό ελευθερίας του κινούμενου σωματίου είναι ακριβώς $k_B T/2$ (θεώρημα ισοκατανομής ενέργειας). Η συμπεριφορά των μοριακών ταχυτήτων είναι δυνατόν να υπολογισθεί επακριβώς και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 2.2. Η επιφάνεια (εμβαδό) της κάθε στήλης δηλώνει το ποσοστό των μορίων των οποίων οι ταχύτητες ευρίσκονται στην αντίστοιχη περιοχή τιμών.



Σχ. 2.2. Κατανομή μοριακών ταχυτήτων. Το ποσοστό των μορίων με ταχύτητες σε μια περιοχή δίνεται απο το εμβαδόν του αντίστοιχου κουτιού.

Υπάρχει όμως άνω όριο ταχύτητας v των μορίων που κινούνται στην επιφάνεια της γης που ονομάζεται ταχύτητα διαφυγής v_δ και ορίζεται απο την ενέργεια της βαρύτητας. Όταν η μέση ενέργεια <ε> ξεπεράσει την τιμή

$$G \frac{Mm}{r}, \qquad (2.14)$$

τότε είναι δυνατή η απόδραση του μορίου από την επιφάνεια της γης. Μ είναι η μάζα της γής, G η σταθερά της βαρύτητας και r η απόσταση μεταξύ του μορίου και της γης. Από την ισότητα $<\varepsilon>=(1/2)m<v^2>=GMm/r$ υπολογίζεται ότι $v_\delta=\sqrt{<v^2>} \cong 11{,}000$m/sec ενώ το ποσοστό των μορίων που η ταχύτητά τους

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

υπερβαίνει την v_δ (το εμβαδόν δεξιά απο την v_δ) απο το Σχ. 2.2 προκύπτει ένας φανταστικά μικρός αριθμός: της τάξης του 10^{-300} (300 μηδενικά μετά την υποδιαστολή!) και επομένως ο κίνδυνος η γή να χάσει την ατμόσφαιρά της είναι αμελητέος. Η ενέργεια βαρύτητας είναι 20 φορές μικρότερη και το αντίστοιχο ποσοστό μορίων είναι 10^{-17} στην επιφάνεια της σελήνης. Προφανώς το τελευταίο συμπέρασμα δεν είναι άσχετο απο το επιβεβαιωμένο γεγονός ότι η σελήνη δεν έχει ατμόσφαιρα!

2. 5 Εντροπία, ελεύθερη ενέργεια και ο μετασχηματισμός Legendre

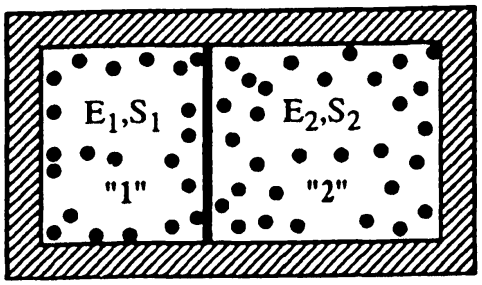
Η φύση έχει την τάση να πηγαίνει απο μια αρχική τακτοποιημένη κατάσταση σε μια τελική μη τακτοποιημένη κατάσταση, ακριβώς όπως το γραφείο μας στην διάρκεια της ημέρας γίνεται όλο και πιο messy ενώ η αίθουσα διδασκαλίας μετά το μάθημα δεν εμφανίζεται καθόλου τακτοποιημένη! Ένα μέτρο της αταξίας ενός συστήματος ορίζεται απο την έννοια της εντροπίας S. Η εντροπία είναι μια θερμοδυναμική ποσότητα (ή θερμοδυναμική μεταβλητή) που δεν έχει μηχανική έννοια όπως έχουν η ενέργεια, ο όγκος, ο αριθμός σωματίων, κ.λ.π. Η εντροπία έχει μόνο στατιστική έννοια όπως επίσης και η θερμοκρασία. Στα εναπομένοντα εδάφια αυτού του κεφαλαίου θα αναπτυχθεί συνοπτικά η θερμοδυναμική με γνωστό και ως αξιωματικό τρόπο που βασίζεται στην παραδοχή τριων βασικών αξιωμάτων που εισάγουν τις έννοιες της θερμοκρασίας και της εντροπίας. Η αξιωματική μέθοδος τελειοποιήθηκε απο τον Έλληνα μαθηματικό Καραθεοδωρή με μια κλασσική εργασία που μπορεί να την διαβάσει κάποιος γνώστης της Αγγλικής στο βιβλίο Elements of Partial Differential Equations του Sneddon. Επισημαίνουμε πως τέτοια παραδείγματα συμμετοχής Ελλήνων σε επιστημονικά επιτεύγματα πρώτου μεγέθους είναι σπάνια. Εναπόκειται σέ σένα φιλόδοξε αναγνώστη να με διαψεύσεις!

Είναι δυνατόν επίσης να δειχθεί ότι στην θερμική ισορροπία ο ορισμός της θερμοκρασίας ενός συστήματος δίνεται απο την σχέση

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \qquad (2.15)$$

Η εξ. (2.15) ορίζει την θερμοκρασία T είναι στην πράξη μερική παράγωγος σταθερού όγκου V ή πίεσης P αντίστοιχα. Αν θεωρήσουμε δύο υποσυστήματα 1

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχ. 2.3. Το σύστημα αποτελείται απο δύο υποσυστηματα "1" και "2".

και 2 που ενώνονται ώστε να σχηματίσουν ένα κλειστό σύστημα με μέσες ενέργειες E_1 και E_2 αντίστοιχα (Σχ. 2.3) η συνολική ενέργεια του κλειστού συστήματος θα είναι $E = E_1 + E_2$. Αν το σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία απο τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο η ολική εντροπία

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2), \qquad (2.16)$$

παίρνει την μεγίστη τιμή.

Επομένως:

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\frac{dE_2}{dE_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0, \qquad (2.17)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι $dE_1 = -dE_2$ που προκύπτει απο την $dE = dE_1 + dE_2 = 0$ αφού η E είναι σταθερή. Επομένως με τον ορισμό της θερμοκρασίας (2.15) απο την (2.17) προκύπτει πως στην θερμοδυναμική ισορροπία δύο υποσυστημάτων ισχύει $T_1 = T_2$. Αν όμως θεωρήσουμε οτι το σύστημα δεν έχει φθάσει στην κατάσταση ισορροπίας η παράγωγος dS/dt θα είναι απαραίτητα θετική

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0 \qquad (2.18)$$

και η ανισότητα δηλώνει μεταφορά ενέργειας απο το υποσύστημα υψηλότερης θερμοκρασίας σε αυτό με τη χαμηλότερη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, όταν $T_1 > T_2$ η παρένθεση $(T_2 - T_1)/T_1 T_2$ στην εξ. (2.18) είναι αρνητική άρα και ο όρος dE_1/dt αρνητικός, ώστε το υποσύστημα "1" χάνει ενέργεια. Όταν $T_1 < T_2$ τότε η $(T_2 - T_1)/T_1 T_2$ είναι θετική και ο όρος dE_1/dt αναγκαστικά θετικός, άρα το υποσύστημα "1" παίρνει ενέργεια. Τα παραπάνω είναι βεβαίως τα αναμενόμενα σύμφωνα με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο.

Απο τα αξιώματα που είδαμε παραπάνω να διατυπώνονται για απομονωμένα (κλειστά) συστήματα οδηγούμεθα πάλι στους βασικούς νόμους της θερμοδυναμικής: Ο 1ος θερμοδυναμικός νόμος δηλώνει πως η ενέργεια

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

διατηρείται σε ένα κλειστό σύστημα ενώ ο 2ος αναφέρει πως κατά την προσέγγιση στην ισορροπία η εντροπία αυξάνει ενω στην ισορροπία είναι μέγιστη. Με τον 3ο νόμο γίνεται η δήλωση πως η θερμοκρασία T δεν είναι ποτέ αρνητική ή ότι S(T=0)=0. Εάν η θερμοκρασία ήταν αρνητική η εντροπία θα αυξάνονταν μόνο εαν τα μέρη ενος κλειστού συστήματος απομακρύνονταν το ένα απο το άλλο αυξάνοντας την κινητική ενέργεια και έτσι το σύστημα θα ήταν εκτός ισορροπίας.

Εάν όμως το σύστημα δεν είναι κλειστό, αλλά μπορεί να προσφέρεται σε αυτό αφειδώς ενέργεια απο το εξωτερικό περιβάλλον, π.χ. η καθαρίστρια που τακτοποιεί το γραφείο μας ή την αίθουσα διδασκαλίας, τότε η εντροπία μειώνεται. Θα περιγράψουμε τους δυο τρόπους με τους οποίους δίνεται η ενέργεια απο το περιβάλλον. Ο πιό συνηθισμένος είναι ο συνεχής τρόπος, όπως στην περίπτωση του "ψησίματος ενός καφέ", όπου αυξάνουμε την ενέργεια του νερού (με τον καφέ μαζί) κατά απειροστά ποσά dE δίνοντάς τα από το ηλεκτρικό μάτι. Στο "αργό ψήσιμο", με διατήρηση της θερμικής ισορροπίας σε όλα τα χρονικά στάδια, η εντροπία αυξάνει αντίστοιχα κατά το ποσό dS=dE/T. Η διαδικασία αυτή λέγεται οιονεί-στατική ή ψευδοστατική και είναι πλήρως αντιστρεπτή εφ' όσον δεν υπάρχουν φαινόμενα υστέρησης.

Αντίθετα, όμως αν το "ψήσιμο του καφέ" γίνει απότομα τότε αναπτύσσονται ισχυρά ρεύματα στο νερό και το dS είναι μεγαλύτερο από το dE/T στην κατάσταση ισορροπίας. Εν γένει ισχύει η ανισοισότητα $dS \geq dE/T$ ή $dE \leq T\,dS$ και επειδή η T είναι θετική από τον 2ο νόμο προκύπτει ότι $dE \leq 0$ στην προσέγγιση προς την ισορροπία για σταθερή S όπου dS=0. Το συμπέρασμα είναι επομένως ότι η τιμή της εσωτερικής ενέργειας E ενός κλειστού συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας παίρνει την ελάχιστη τιμή της για σταθερή S. Αντίθετα η S αυξάνει στην προσέγγιση προς τη ισορροπία, όπου λαμβάνει την μέγιστη τιμή της για σταθερή E, αφού dE=0 και επομένως $dS \geq 0$. Σε ένα σύστημα που είναι σε επαφή με το περιβάλλον θερμοκρασίας T δεν διατηρούνται ούτε η S ούτε η E αλλά η ελεύθερη ενέργεια

$$F=E-TS. \qquad (2.19)$$

Απο την διαφόριση της (2.19) έχουμε $dF=dE-d(TS) = dE-TdS-SdT \leq TdS-TdS-SdT = -SdT$. Άρα στην προσέγγιση προς την ισορροπία η F για σταθερή T (dT=0) παίρνει την ελάχιστη τιμή της αφού $dF \leq 0$.

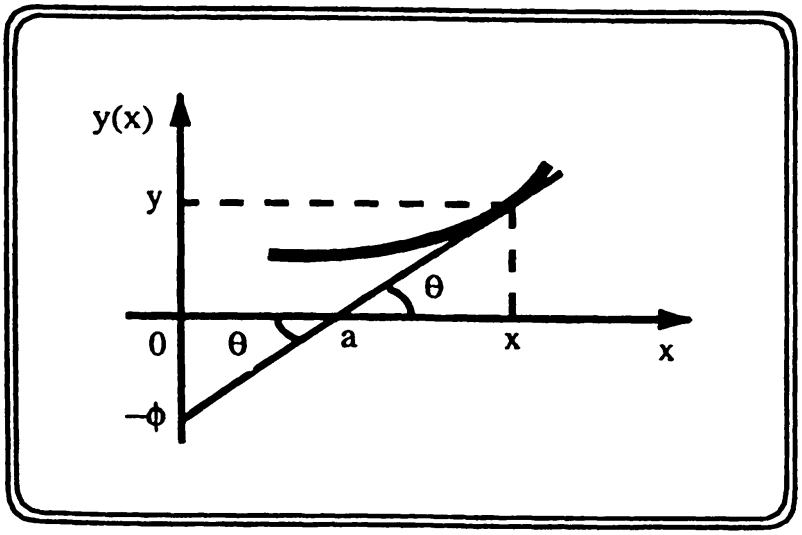
Η εξ. (2.19) είναι ένας μετασχηματισμός Legendre απο την E(S) στην F(T) όπου T=dE/dS. Εμείς γνωρίζουμε τους ολοκληρωτικούς

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μετασχηματισμούς, π.χ. τους Fourier και Laplace, τι είναι όμως ο μετασχηματισμός Legendre; Περιληπτικά δίνουμε εδώ τις αρχές του μετασχηματισμού Legendre απο μια συνάρτηση y=y(x) με παράγωγο p=dy(x)/dx σε κάθε σημείο x. Η y(x) μπορεί να μετασχηματιστεί κατά Legendre στην φ=φ(p) όπου στην νέα συνάρτηση φ(p) αντί της x έχουμε σαν μεταβλητή την p. Από το σχήμα 2.4 ορίζονται αμέσως αντί των x,y οι νέες παράμετροι p που είναι η παράγωγος της y σε κάθε σημείο και το σημείο τομής φ του άξονα y, αντίστοιχα. Πρέπει να επισημανθεί πως οι νεές μεταβλητές p και φ καθορίζουν πλήρως την αρχική καμπύλη, περιέχοντας όλη την πληροφορία που έχουν οι x και y. Απο το Σχ. 2.4 προκύπτει ότι

$$p = \frac{dy(x)}{dx} = \tan\theta = \frac{y}{x-a} = -\frac{\varphi}{a} = \frac{y-\varphi}{x},$$

άρα $\varphi(p)=y-px, \quad \frac{d\varphi(p)}{dp} = -x.$ (2.20)



Σχ. 2.4. Γραφική παράσταση του μετασχηματισμού Legendre (εξ. 2.20)

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι εύκολο να δειχθεί ότι ο μετασχηματισμός Legendre της φ(p) είναι πάλι η y(x). Παρατηρούμε λοιπόν ότι η μετασχηματισμένη κατα Legendre συνάρτηση φ(p) δίνει την ίδια πληροφορία με την αρχική y(x) αλλά ως συνάρτηση πλέον μιάς άλλης μεταβλητής p που είναι η παράγωγος της αρχικής (dy(x)/dx).

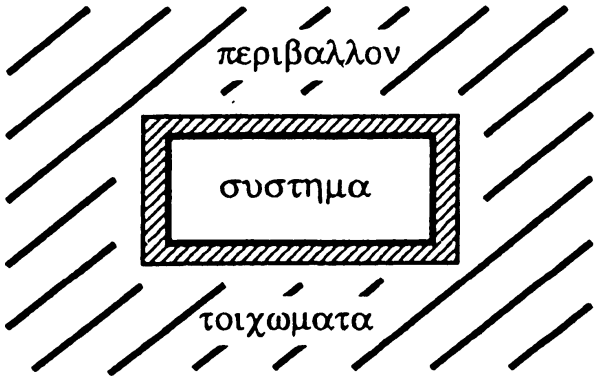
Παράδειγμα: αν $y(x) = 1+x^2$ τότε p(x)=2x και ο μετασχηματισμός Legendre είναι $\varphi(p)=1-p^2/4$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2. 6 Θερμοδυναμική στην ισορροπία

2.6.1 Θερμοδυναμικές μεταβλητές

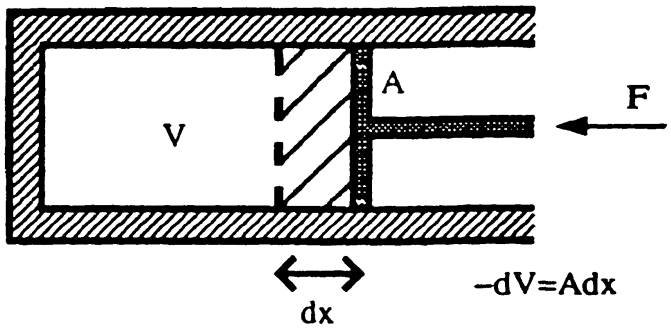
Ένα θερμοδυναμικό σύστημα(Σχ. 2.5) αποτελείται απο ένα σύνολο στοιχειωδών σωματιδίων που είναι στατιστικά ανεξάρτητο απο το περιβάλλον. Τα τοιχώματα είναι αδιαβατικά ή σε θερμική επαφή με το περιβάλλον, και η ενέργεια που παίρνει το σύστημα δίνεται υπο την μορφή μηχανικού έργου (W) ή θερμότητας (Q). Οι ποσότητες που περιγράφουν τις μακροκαταστάσεις ενός συστήματος λέγονται θερμοδυναμικές ποσότητες ή μεταβλητές. Ωρισμένες απο αυτές έχουν και καθαρά μηχανική έννοια όπως οι P, V, N, ενώ άλλες, όπως οι S καιT μόνο στατιστική έννοια. Η θερμοδυναμική ασχολείται με τις σχέσεις μεταξύ των θερμοδυναμικών ποσοτήτων οι οποίες παρουσιάζουν αμελητέες αποκλίσεις απο τις στατιστικές μέσες τιμές τους.



Σχ. 2.5. Θερμοδυναμικό σύστημα και το περιβάλλον.

Στην κατάσταση ολικής θερμοδυναμικής ισορροπίας οι θερμοδυναμικές μεταβλητές δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο σε σταθερές εξωτερικές συνθήκες. Θα εντοπίσουμε, λοιπόν, το ενδιαφέρον μας πρώτα στην ενέργεια E εκφράζοντάς την ως συνάρτηση των τριών "φυσιολογικών μεταβλητών" S, V και N. Έχουμε δει παραπάνω την θερμοδυναμική σχέση (2.15) απο την οποία με την αντίστροφη μορφή της προκύπτει η (i) $(\partial E/\partial S)_{VN}=T$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχ. 2.6. Με το έμβολο γίνεται μηχανικό έργο –PdV στο σύστημα όγκου V.

Αν τώρα επιδιώξουμε με την αργή κίνηση ενός εμβόλου διατομής εμβαδού A (Σχ. 2.6) στο στόμιο ενός κυλινδρικού δοχείου με πίεση P να το μετακινήσουμε κατά μήκος dx (όπως σε μια αντλία) κάνουμε μηχανικό έργο στο σύστημα dE=PAdx=–PdV, όπου dV είναι η αλλαγή όγκου. Η σχέση που προκύπτει είναι η **(ii)** $(\partial E/\partial V)_{SN} = -P$.

Επίσης ορίζουμε απο την σχέση **(iii)** $(\partial E/\partial N)_{SV} = \mu$ την ποσότητα μ που αποκαλείται χημικό δυναμικό. Το μ προυποθέτει ότι ο αριθμός των σωματίων N του συστήματος δεν είναι πλέον σταθερός αλλά μεταβλητός, όπως αυτό συμβαίνει στις χημικές αντιδράσεις, και κατα κάποιον τρόπο το μ δίνει την ενέργεια ανά σωμάτιο. Εφοδιασμένοι, λοιπόν, με τις τρείς σχέσεις (i), (ii), και (iii), εφ' όσον το σύστημα είναι τέτοιο ώστε οι τρείς μόνο ποσότητες, ("φυσιολογικές μεταβλητές") όγκος V, εντροπία S και αριθμός σωματίων N καθορίζουν πλήρως την κατάσταση ισορροπίας μπορούμε να υπολογίσουμε την θερμοκρασία, την πίεση και το χημικό δυναμικό.

Οι θερμοδυναμικές μεταβλητές S, V και N λέγονται εκτατικές, γιατί αυξάνουν κατά γραμμικό τρόπο με το μέγεθος του συστήματος. Αντίθετα οι μεταβλητές T, P και μ είναι ανεξάρτητες του μεγέθους του συστήματος και λέγονται εντατικές μεταβλητές. Οι πρώτες είναι ανάλογες του N ενώ οι δεύτερες όχι. Θερμοδυναμικές μεταβλητές που είναι ανάλογες του N αλλά σε μια δύναμη μεταξύ του 0 και 1 δεν είναι ούτε εκτατικές ούτε εντατικές αλλά μορφοκλασματικές (fractal). Για τα μορφοκλασματικά θα μιλήσουμε στο Παράρτημα Γ(ο συγγραφέας έχει συνεισφέρει ερευνητικά σε αυτό το θέμα).

2.6.2 Θερμοδυναμικές σχέσεις

Απο την εσωτερική ενέργεια E=E(S,V,N), που την θεωρούμε ως συνάρτηση των τριών εκτατικών μεταβλητών S, V και N, επιτρέπεται να

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

λάβουμε το ολικό διαφορικό παραγωγίζοντας την και ως προς τις τρεις μεταβλητές σύμφωνα με τις (i), (ii), (iii) παραπάνω, ώστε

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \qquad (2.21)$$

Στην εξ. (2.21) μπορεί να συμπεριληφθούν και άλλα ζεύγη μεταβλητών αρκεί το γινόμενό τους να δίνει την ενέργεια. Τέτοια ζεύγη είναι η ταχύτητα $\vec{v}$ και η ορμή $\vec{p}$, η γωνιακή ταχύτητα $\vec{\omega}$ και η στροφορμή $\vec{L}$, το ηλεκτρικό πεδίο $\vec{E}$ και η πόλωση $\vec{P}$, το μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ και η μαγνήτιση $\vec{M}$, η ηλεκτρεγερτική δύναμη ε και το ηλεκτρικό φορτίο μιας μπαταρίας Z, κ.λ.π., ώστε:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \vec{v}d\vec{p} + \vec{\omega}d\vec{L} + \vec{E}d\vec{P} + \vec{B}d\vec{M} + \varepsilon\, dZ + ... \qquad (2.22)$$

Στα πολυατομικά αέρια όπου υπάρχουν περισσότερα απο ένα είδη σωματίων ο όρος μdN αντικαθίσταται απο το άθροισμα $\sum_i \mu_i dN_i$, όπου μ_i είναι το χημικό δυναμικό των σωματίων τύπου i.

Οι ποσότητες ενέργειας που εμφανίζονται στην εξ. (2.22) είναι η ενέργεια συμπίεσης (– PdV), η χημική ενέργεια (μdN), η κινητική ενέργεια (vdp αφού η παράγωγος της κινητικής ενέργειας είναι $d(p^2/2m)=(p/m)dv=vdp$), η περιστροφική ενέργεια ($\vec{\omega}d\vec{L}$), η ηλεκτρική ενέργεια ($\vec{E}d\vec{P}$ και η μαγνητική ενέργεια ($\vec{B}d\vec{M}$), κ.λ.π. Απομένει βεβαίως να ορισθεί και ο όρος TdS που είναι μια ενέργεια που δεν εντάσσεται στις προηγούμενες μορφές. Επανερχόμενοι στο "ψήσιμο του καφέ" παρατηρούμε πως δεν αλλάζουν σημαντικά πριν το σημείο βρασμού οι V, N, $\vec{p}$, $\vec{L}$, $\vec{P}$, ... και η ενέργεια δίνεται, προφανώς, μόνο υπο την μορφήν θερμότητας (=TdS). Άρα TdS είναι ένα απειροστικό ποσό θερμότητας που δίνεται στο σύστημα. Οι σχέσεις (2.21) και (2.22) αναπαριστούν σε μια ωρισμένη απειροστική μορφή τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο και δηλώνουν την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η εξ. (2.22) αποτελείται απο γινόμενα μιας εντατικής (ανεξάρτητης του μεγέθους του συστήματος) και το διαφορικό μιας εκτατικής μεταβλητής (που είναι ανάλογη του μεγέθους του συστήματος).

Αρχίζοντας απο την ενέργεια επιτυγχάνουμε με μετασχηματισμούς Legendre την κατασκευή πολλών άλλων θερμοδυναμικών ποσοτήτων. Απο την E(S,V,N) οδηγούμεθα στην ελεύθερη ενέργεια F(T,V,N) με τον μετασχηματισμό Legendre F=E–TS, αφού λάβουμε υπ' όψιν την σχέση (i) παραπάνω, οπότε το αντίστοιχο διαφορικό γίνεται

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \qquad (2.23)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Οι "φυσιολογικές μεταβλητές" της νέας συνάρτησης αντί των S, V και N είναι οι T, V και N και παρατηρούμε πως αντί της εντροπίας S που υπήρχε στην E η νέα μεταβλητή είναι η θερμοκρασία T. Η ελεύθερη ενέργεια F προκύπτει επομένως όταν επιθυμούμε να εκφραστεί η ενέργεια σαν συνάρτηση της T αντί της S. Θα μπορούσαμε επίσης με την βοήθεια του απλού αποτελέσματος d(TS)=TdS+SdT και TdS=d(TS)−SdT να γράψουμε την dE=TdS−PdV+μdN ως dE=d(TS)−SdT−PdV+μdN απο την οποία προκύπτει ακόμη ευκολώτερα η(2.23) αφού dF=d(E−TS)=−SdT−PdV+μdN. Απο την (2.23) προκύπτουν οισχέσεις

$$-S=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{VN},\ -P=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{TN} \text{ και } \mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV}. \qquad (2.24)$$

Είτε με το ίδιο κόλπο (αντί της V την P και d(VP)=VdP+PdV, κ.λ.π.) είτε με τον μετασχηματισμό Legendre προκύπτει απο την E η ενθαλπία H=E+PV (αφού απο την (ii) $-P = (\partial E/\partial V)_{SN}$), με διαφορικό

$$dH = T\,dS + VdP + \mu dN, \qquad (2.25)$$

και με "φυσιολογικές μεταβλητές" τις S, P και N. Σε σταθερή πίεση και αριθμό σωματίων οι ιδιότητες της H είναι ίδιες με αυτές της E σε σταθερό όγκο και αριθμό σωματίων ενω απο την (2.25) προκύπτουν οι νέες σχέσεις

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{PN},\ V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{SN} \text{ και } \mu=\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{SP}. \qquad (2.26)$$

Πάλι απο την εσωτερική ενέργεια E και αφού λάβουμε υπ' οψιν ότι $T=(\partial E/\partial S)_{VN}$ και $-P=(\partial E/\partial V)_{SN}$ με διπλό μετασχηματισμό Legendre προκύπτει η σχέση για την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs: G=E−TS+PV. Άρα και η

$$dG=-SdT+VdP+\mu dN, \qquad (2.27)$$

με "φυσιολογικές" μεταβλητές της νέας συνάρτησης τις T, P και N απ' όπου

$$-S=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{PN},\ V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{TN} \text{ και } \mu=\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{TP}. \qquad (2.28)$$

Σε αντιστοιχία με τα E, F, H και G οι αντίστοιχοι τέσσερις μετασχηματισμούς Legendre δίνουν τα 4 θερμοδυναμικά δυναμικά: το E−μN, το μεγαλοκανονικό δυναμικό Ω=E − TS − μN, το E +PV − μN και το E − TS + PV− μN.

Απο τις (i), (ii), (ii) του Κεφ. 2.6.1 και τις εξισώσεις (2.24), (2.26), (2.28) όταν το N είναι σταθερό παίρνουμε με μερική παραγώγιση και στα δύο μέλη (ή με χρήση της μαθηματικής σχέσης Maxwell (3), εξ. (2.33) του επομένου Κεφ. 2.6.3), τις τέσσερις θερμοδυναμικές σχέσεις του Maxwell:

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \tag{2.29}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{2.30}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{2.31}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \tag{2.32}$$

Αφού έχουμε χρησιμοποιήσει τις 3 μεταβλητές που εμφανίζονται στην εξ (2.21) ο αριθμός των θερμοδυναμικών δυναμικών πρέπει να είναι απαραίτητα $2^3=8$, ενώ κάθε νέα μεταβλητή διπλασιάζει αυτόν τον αριθμό! Όταν ο αριθμός των σωματίων N είναι σταθερός τότε οι μεταβλητές είναι μόνο δύο και ο αριθμός των θερμοδυναμικών δυναμικών περιορίζεται στα τέσσερα πρώτα. Είναι προφανές ότι δεν είναι σκόπιμη η απομνημόνευση των σχέσεων που δώσαμε (όλα όμως μπορεί να τα περιμένει κανείς απο τους "παπαγάλους" φοιτητές, αναρωτιέμαι όμως αν χωρίς παπαγαλία περνιούνται οι πανελλήνιες εξετάσεις). Αρχίζοντας απο την ενέργεια και τις εκτατικές μεταβλητές της με τους μετασχηματισμούς Legendre όλες οι παραπάνω σχέσεις εξάγονται σχετικά εύκολα.

Άσκηση: Να δειχθούν οι **(i)** $G=N\mu$ και **(ii)** $\Omega=-PV$.

Λύση: **(i)**Από την σχέση (2.28) για την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs $G(P,T,N)$ έχουμε για το χημικό δυναμικό $\mu=\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{TP}$ και επειδή η G είναι εκτατική μεταβλητή $G=N\Phi(P,T)$. Απο τις σχέσεις αυτές προκύπτει ότι $\mu=\Phi(P,T)$, άρα $G=N\mu$.

(ii)Είναι χρήσιμο να έχουμε το μ σαν ανεξάρτητη μεταβλητή. Αυτό επιτυγχάνεται με τον μετασχηματισμό Legendre στο μεγαλοκανονικό δυναμικό $\Omega=E-TS-\mu N$, με το Ω συνάρτηση των "φυσιολογικών μεταβλητών" μ, V και T. Έχουμε επομένως

$\Omega=E-TS-\mu N=F-G=E-TS-(E-TS+PV)=-PV$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.6.3 Μερικά χρήσιμα μαθηματικά αποτελέσματα

Με μαθηματικές τεχνικές διαφόρισης είναι δυνατόν να αποδειχθούν οι εξής έξι σχέσεις:

(1) $$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}$$ (αντίστροφο θεώρημα) (2.33)

(2) $$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$ (θεώρημα αντιστρεπτότητας) (2.34)

(3) $$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y \frac{\partial w}{\partial y} = \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x \frac{\partial w}{\partial x}$$ (σχέση Maxwell) (2.35)

(4) $$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$ (αλυσίδας παραγωγίσεων) (2.36)

(5) $$\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$ (χωρίς όνομα) (2.37)

και οι σχέσεις μεταξύ των Ιακωβιανών (ορίζουσες του Jacobi:

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \partial(u)/\partial(x) & \partial(u)/\partial(y) \\ \partial(v)/\partial(x) & \partial(v)/\partial(y) \end{vmatrix} = \frac{\partial(u)}{\partial(x)}\frac{\partial(v)}{\partial(y)} - \frac{\partial(u)}{\partial(y)}\frac{\partial(v)}{\partial(x)}$$

(6) $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(w,z)}\frac{\partial(w,z)}{\partial(x,y)}, \quad \frac{\partial(w,x)}{\partial(y,z)}\frac{\partial(s,t)}{\partial(u,v)} = \frac{\partial(w,x)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(s,t)}{\partial(y,z)},$$

$$\frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial(z,x)}{\partial(z,y)}.$$ (2.38)

Οι αποδείξεις των παραπάνω είναι σχετικά εύκολες, π.χ. αν γράψουμε τις μεταβλητές x, y και z ώστε z=z(x,y) και x=x(y,z), με διαφόριση αυτών έχουμε τις $dz=(\partial z/\partial x)_y\, dx + (\partial z/\partial y)_x\, dy$ και $dx=(\partial x/\partial y)_z\, dy + (\partial x/\partial z)_y\, dz$ οι οποίες ισχύουν οποιοδήποτε ζεύγος μεταβλητών κι αν επιλέξουμε ως ανεξάρτητο. Αν αντικαταστήσουμε απο την δεύτερη το dx στην πρώτη αποδεικνύονται οι (1) και (2). Η (5) αποδεικνύεται από την αντικατάσταση της dz με z=z(x,y) στην dw από την w=w(y,z). Σημειώνεται ότι οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν και για κυκλική εναλλαγή των μεταβλητών.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

2.6.4 Άλλες θερμοδυναμικές ποσότητες με φυσικό ενδιαφέρον

Η θερμοχωρητικότητα C ορίζεται ως ο λόγος της θερμότητας đQ, που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία του σώματος κατά dT, δια το dT. Ο λόγος αυτός εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώραν η θέρμανση και συνήθως διακρίνουμε τις περιπτώσεις σταθερού όγκου (C_V) και σταθερής πίεσης (C_P). Η θερμοχωρητικότητα αφορά θερμότητα και όχι ενέργεια και απο τήν βασική σχέση που εκφράζει τον πρώτο νόμο (εξ. 2.21) προκύπτει ότι đQ =TdS. Όταν η μεταβολή της εντροπίας dS αναφέρεται σε μεταβολές μεταξύ καταστάσεων ολικής θερμοδυναμικής ισορροπίας έπεται ότι

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad (2.39)$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (2.40)$$

Η C_P είναι ευκολώτερο να μετρηθεί πειραματικά (γιατί;) ενώ σε αναλογία με τις (2.39) και (2.40) είναι δυνατόν να ορισθούν και άλλες θερμοχωρητικότητες, όπως ηειδική θερμότητα C/ m (ανά gr) και η μοριακή θερμότητα C/ n (ανά γραμμομόριο), όπου m είναι η μάζα και n ο αριθμός των moles, αντίστοιχα.

Παράδειγμα 1: Για το ιδανικό αέριο μπορεί να αποδειχθεί, μέσω της σχέσης $PV = N k_B T$, ότι $C_P - C_V = N k_B$. Πράγματι αφού $V = N k_B T/ P$ τότε $(\partial V/ \partial T)_P = N k_B/ P$. Αν αντικαταστήσουμε στην (2.40) έχουμε το ζητούμενο, αφού όμως λάβουμε υπ' όψιν ότι στο ιδανικό αέριο (Κεφ. 2.4.1) η E είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας T (. . . και μόνον αυτής) που οδηγεί στην ισότητα μεταξύ των μερικών παραγώγων της E ως προς T με σταθερό V και σταθερή P στις (2.39) και (2.40), αντίστοιχα.

'Αλλες ποσότητες με μεγάλο ενδιαφέρον είναι οι συμπιεστότητες (ισόθερμη κ_T και ισεντροπική ή ισοβαρής κ_S)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{B_T}, \qquad (2.41)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{B_S}. \qquad (2.42)$$

Από τις (2.41) και (2.42) ορίζονται επίσης τα μέτρα ελαστικότητας (ισόθερμο B_T και ισεντροπικό ή ισοβαρές B_S), αντίστοιχα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επίσης μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο χωρικός συντελεστής θερμικής διαστολής

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \qquad (2.43)$$

που συνδέεται με τον αντίστοιχο γραμμικό συντελεστή θερμικής διαστολής

$$\alpha_L = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P , \qquad (2.44)$$

με

$$\alpha = 3\,\alpha_L , \qquad (2.45)$$

αφού $V=L^3$ και $(\partial L^3/\partial T)_P = 3\,L^2\,(\partial L/\partial T)_P$.

Παράδειγμα 2: Για το ιδανικό αέριο, μέσω της σχέσης $PV = N k_B T$ υπολογίζεται ότι $\kappa_T = 1/P$. Αφού $V = N k_B T/P$ και $(\partial V/\partial P)_T = -N k_B T/P^2$ τότε με την (2.41) προκύπτει το ζητούμενο.

Παράδειγμα 3: Πάλι για το ιδανικό αέριο, μέσω της σχέσης $PV = N k_B T$ υπολογίζεται ότι $\alpha = 1/T$, αφού $(\partial V/\partial T)_P = N k_B/P$ και με χρήση της (2.43) προκύπτει το ζητούμενο.

Οι χρήσιμες σχέσεις

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{VN} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{VN} = T , \qquad (2.46)$$

προκύπτουν από το αντίστροφο θεώρημα (η (1) του Κεφ. 2.6.3), ενώ από την σχέση αλυσίδας παραγωγίσεων (η (4) του ίδιου κεφαλαίου)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V, \qquad (2.47)$$

που δίνει την θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο C_V.

Από την σχέση (6) με τις Ιακωβιανές του προηγουμένου κεφαλαίου προκύπτει ότι ο λόγος των θερμοχωρητικοτήτων $\gamma = C_P / C_V$ ισούται με τον λόγο κ_T / κ_S. Η απόδειξη στηρίζεται στους παραπάνω ορισμούς, και έχει ως εξής:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V =$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$=\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}\,\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)}$$

$$=\frac{\partial(S,P)}{\partial(S,V)}\,\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)}$$

$$=\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-(V\kappa_S)^{-1}}{-(V\kappa_T)^{-1}}$$

$$=\frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \qquad (2.48)$$

Χρήσιμη είναι επίσης η διαφορά $C_P - C_V = T\,V\,\alpha^2/\kappa_T$ που δείχνει ότι η $C_P - C_V$ είναι θετική και στην γενική περίπτωση (για το ιδανικό αέριο δείτε το Παράδειγμα 1 παραπάνω).

2.7 1ος νόμος - ισόθερμη και αδιαβατική αλλαγή ιδανικού αερίου

Ο 1ος νόμος εκφράζει την αρχή διατήρησης της ενέργειας όπου η θερμότητα Q είναι μια μορφή ενέργειας. Για πεπερασμένες μεταβολές γράφεται ως

$$E = W + Q, \qquad (2.49)$$

όπου E είναι η εσωτερική ενέργεια, Q η θερμότητα που δίνεται στο σύστημα (όταν $Q<0$ τότε το σύστημα δίνει θερμότητα $|Q|$) και W είναι το μηχανικό έργο που επίσης δίνεται στο σύστημα (όταν $W<0$ τότε το σύστημα δίνει έργο $|W|$). Επισημαίνεται το γεγονός ότι τα Q και W δεν ορίζονται απο μόνα τους ενώ αυτό συμβαίνει για το άθροισμά τους $E = W + Q$ που είναι δυνατόν να ορισθεί και απο μόνο του. Αυτό διατυπώνεται και διαφορετικά: η E είναι συνάρτηση κατάστασης του συστήματος (εξαρτάται μόνο απο τα άκρα και όχι απο τον δρόμο) ενώ τα Q και W δεν είναι συναρτήσεις κατάστασης (εξαρτώνται και απο τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η μεταβολή).

Στην απειροστική του μορφή ο 1ος νόμος γράφεται

$$dE = đW + đQ, \qquad (2.50)$$

όπου μόνο το dE είναι τέλειο διαφορικό της συνάρτησης κατάστασης E ενώ τα đW και đQ είναι ατελή διαφορικά. Ένα τέλειο διαφορικό (π.χ. το dE) ολοκληρώνεται (δηλ. γράφεται $dE=Adx+Bdy$ με $(\partial A/\partial y)_x=(\partial B/\partial x)_y$) ενώ τα ατελή διαφορικά đW, đQ δεν ολοκλήρώνονται αφού σε αυτά δεν είναι γνωστή η διαδρομή. Στην περίπτωση έργου που δίνεται με οιονεί-στατικό τρόπο (χωρίς τριβές) στο σύστημα συμβαίνει μείωση του όγκου (συμπίεση: $dV<0$ και $đW=-PdV>0$). Αντίθετα όταν το σύστημα δίνει έργο έχουμε αύξηση του όγκου (εκτόνωση: $dV>0$ και $đW=-PdV<0$). Στην περίπτωση θέρμανσης με τον ίδιο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

οιονεί-στατικό τρόπο ισχύει η đQ=TdS. Επομένως, απο τα παραπάνω εύκολα προκύπτει η διατύπωση της εξ. (2.21) με σταθερό N.

Παράδειγμα 1: Ισόθερμη αλλαγή ιδανικού αερίου. Το μηχανικό έργο το οποίο δίνεται στο σύστημα σε μια μεταβολη σταθερής θερμοκρασίας T είναι

$$W_{1,2} = -\int_1^2 PdV = N k_B T \int_1^2 \frac{dP}{P},$$

$$= N k_B T \ln \frac{P_2}{P_1}. \qquad (2.51)$$

Όπου $dV/dP = -N k_B T / P^2$, ενώ στην συμπίεση ο λόγος P_2/P_1 είναι μεγαλύτερος της μονάδας και ο λογάριθμος θετικός. Στην εκτόνωση αντίθετα ο λόγος P_2/P_1 είναι μικρότερος της μονάδας και ο λογάριθμος αρνητικός. Στην δεύτερη περίπτωση το σύστημα δίνει έργο.

Παράδειγμα 2: Αδιαβατική αλλαγή ιδανικού αερίου. Εφ' όσον είναι αντιστρεπτή ισχύει η σχέση $P V^\gamma = N k_B$ και το αντίστοιχο μηχανικό έργο το οποίο δίνεται στο σύστημα σε μια μεταβολη σταθερής εντροπίας S είναι

$$W_{1,2} = -\int_1^2 PdV = -N k_B \int_1^2 \frac{dV}{V},$$

$$= \frac{N k_B}{\gamma - 1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}]. \qquad (2.52)$$

2.8 2ος νόμος - απόδοση θερμικών μηχανών και ο κύκλος Carnot

Η θερμοδυναμική του 19ου αιώνα μπόρεσε να κατανοήσει την λειτουργία των θερμικών μηχανών που μετατρέπουν την θερμότητα σε μηχανικό έργο. Όσο κι αν αυτό είναι δύσκολο, αφού η θερμότητα είναι μια υποβαθμισμένη μορφή ενέργειας (κάτι σαν το νόμισμα τριτοκοσμικής χώρας) η μετατροπή συμβαίνει με την διαφορά ότι χάνουμε ένα σεβαστό ποσό ενέργειας σε αυτή (η Τραπεζα κρατάει ένα ποσό). Η κατά τον Clausius διατύπωση του 2ου νόμου αναφέρει πως θερμότητα Q δεν μεταφέρεται ποτέ απο ψυχρό σε θερμό σώμα. Η λειτουργία των θερμικών μηχανών όμως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

βασίζεται στην διατύπωση του 2ου νόμου απο τον Kelvin σύμφωνα με την οποία "δεν υπάρχει διαδικασία στην οποία να γίνεται πλήρης μετατροπή της θερμότητας Q σε μηχανικό έργο W". Η διατύπωση αυτή είναι ουσιαστικά ισοδύναμη με το γεγονός ότι μια θερμική μηχανή που μετατρέπει θερμότητα Q σε μηχανικό έργο W έχει πάντα απόδοση πολύ μικρότερη του 100%.

Μια θερμική μηχανή (π.χ. αυτή που μας επιτρέπει την κίνηση του αυτοκινήτου) μετατρέπει την θερμότητα που παίρνει απο την κατανάλωση κάποιας πρώτης ύλης (το καύσιμο) σε μηχανικό έργο (κίνηση). Επειδή ένα σημαντικό μέρος της θερμότητας χάνεται αναγκαστικά η απόδοση της μηχανής ορίζεται απο τον λόγο

$$\eta = \frac{\text{μηχανικό έργο που αποδίδει η μηχανή}}{\text{ποσότητα θερμότητας που παίρνει η μηχανή}}. \qquad (2.53)$$

Είναι προφανές ότι απο τον 1ο νόμο η απόδοση η θα έπρεπε να είναι 100% όμως είναι πάντα κάτω απο το όριο του 100% σαν συνέπεια του 2ου νόμου. Αυτό επειδή ένα ποσό θερμότητας χάνεται στην θέρμανση του νερού που αποτελεί και το υλικό της μηχανής. Η απόδοση μιας μηχανής εκτιμάται προφανώς ανεξάρτητα απο το υλικό της, δηλ. το νερό ενώ ο 2ος νόμος απαγορεύει την ύπαρξη μιας "ατέρμονης μηχανής 2ου είδους" που θα δούλευε μετατρέποντας σε μηχανικό έργο όλο το ποσό θερμότητας που θα έπαιρνε απο κάποιο λουτρό. Είναι ευνόητο πως μια "ατέρμονη μηχανή 1ου είδους", που θα έφτιαχνε έργο απο μόνη της, παραβιάζει κατάφωρα τον 1ο νόμο.

Κύκλος είναι μια θερμοδυναμική διαδικασία που επιστρέφει στον εαυτό της. Ο κύκλος Carnot είναι μια τέτοια διαδικασία που λειτουργεί σαν μια ιδανική μονάδα ισχύος (κάτι σαν μικρή ΔΕΗ!), χωρίς τριβές και συνεχώς στην κατάσταση ισορροπίας, μεταξύ δύο λουτρών με θερμοκρασίες T_1 και T_3, αντίστοιχα. Η άνω ισόθερμη χαρακτηρίζει το λουτρό T_1 (θερμό) και η κάτω το T_3 (ψυχρό). Οι άλλες δύο μεταβολές που φαίνονται στο σχήμα είναι αδιαβατικές.

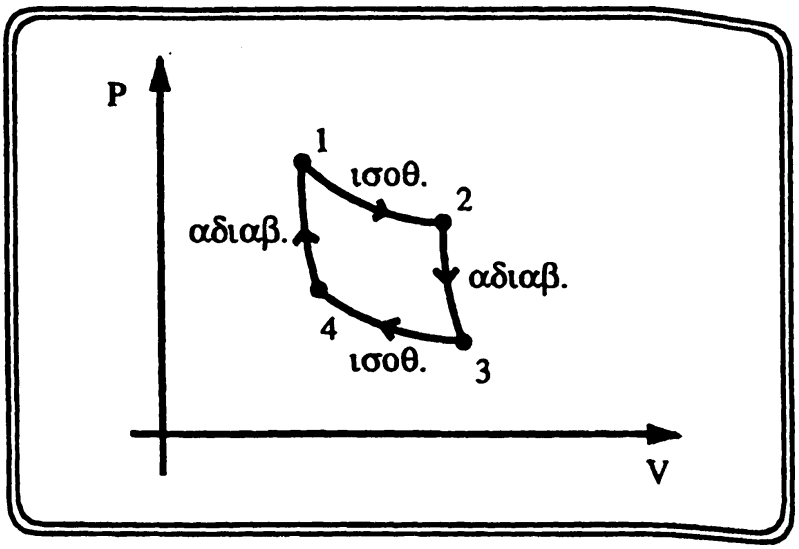
Άν κάνουμε την παραδοχή ότι θετικό Q ($= \int TdS = T\Delta S$ όταν T= σταθ.) σημαίνει ότι η μηχανή παίρνει θερμότητα ενώ θετικό W ($= \int PdV$) ότι δίνει μηχανικό έργο (προσοχή, γιατί το W εδώ είναι με αντίθετο πρόσημο σε σχέση με την παραδοχή παραπάνω στον 1ο νόμο (εξ. 1.49)). Οι 4 φάσεις (στάδια) στο Σχ. 2.7 είναι:

1→2: ισόθερμη εκτόνωση (θέρμανση) $T_1 = T_2$, $Q=T_1(S_2-S_1)>0$

2→3: αδιαβατική εκτόνωση (μονωμένο) $T_2 > T_3$, $Q=0$, $S_3=S_2$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3→4: ισόθερμη συμπίεση (ψύξη) $T_3 = T_4$, $Q=T_3(S_4-S_3)<0$ και
4→1: αδιαβατική συμπίεση (μονωμένο) $T_4 < T_1$, $Q=0$, $S_1=S_4$.



Σχ. 2.7. Ο κύκλος Carnot (Sadi Carnot: 1796-1828).

Είναι προφανές απο τον 1ο νόμο ότι σε έναν πλήρη κύκλο έχουμε μηδενική αύξηση της ενέργειας E, ώστε

$$0 = \oint dE = \oint TdS - \oint PdV = T_1(S_2-S_1) + T_3(S_4-S_3) - W. \qquad (2.54)$$

Επομένως το έργο που δίνει η μηχανή συνολικά είναι $W=(T_1-T_3)(S_2-S_1)>0$ ενώ η θερμότητα που παίρνει από το λουτρό θερμοκρασίας T_1 κατά την διαδικασία 1→2 είναι $Q=T_1(S_2-S_1)>0$. Απο τα παραπάνω η απόδοση απο τον λόγο του έργου που δίνει η μηχανή δια την θερμότητα που παίρνει είναι

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{(T_1-T_3)(S_2-S_1)}{T_1(S_2-S_1)} = \frac{T_1-T_3}{T_1}. \qquad (2.55)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις η απόδοση η δεν ξεπερνά ούτε το 30% με 40%.

Ο κύκλος του Carnot με αντίστροφη φορά λειτουργεί σαν θερμική αντλία (heat pump). Στην περίπτωση αυτή η αντλία παίρνει μηχανικό έργο W απο ένα μοτέρ και δίνει θερμότητα Q. Πιο συγκεκριμένα παίρνει την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

θερμότητα απο το ψυχρό λουτρό T_3 και την δίνει στο θερμό λουτρό T_1. Η απόδοση της θερμικής αντλίας είναι τώρα

$$\eta = \frac{\text{ποσότητα θερμότητας που δίνει στο θερμό λουτρό}}{\text{μηχανικό έργο που παίρνει απο το μοτέρ}} = \frac{T_1}{T_1 - T_3}, \quad (2.56)$$

προφανώς πολύ μεγαλύτερη του 100%. Οι θερμικές αντλίες λειτουργούν και ως ψυγεία με απόδοση

$$\eta = \frac{\text{ποσότητα θερμότητας που παίρνει απο το ψυχρό λουτρό}}{\text{μηχανικό έργο που παίρνει απο το μοτέρ}} = \frac{T_3}{T_1 - T_3}. \quad (2.57)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ:

1. Τι σημαίνει ο όρος "αδιαβατική μεταβολή"; Είναι κάθε αδιαβατική μεταβολή αντιστρεπτή; ισχύει το αντίστροφο;

2. Ποός είναι ο μηχανικός ορισμός ενός κλειστού, ενός θερμικά μονωμένου και ενός ανοικτού συστήματος; Πότε ισχύει ο νόμος αύξησης της εντροπίας;

3. Ποιός είναι ο ορισμός και φυσική σημασία του χημικού δυναμικού μ; απαιτεί η θερμοδυναμική ισορροπία εξισορρόπηση των μ; των πιέσεων;

4. Είναι αληθινές οι δηλώσεις: Ένα σύστημα έχει θερμότητα Q. Ένα σύστημα έχει εσωτερική ενέργεια E;

5. Είναι δυνατόν ενα ιδανικό αέριο να ψυχθεί με ελεύθερη αδιαβατική εκτόνωση; Ένα πραγματικό αέριο;

6. Να περιγράψετε μια οιονεί-στατική διαδικασία. Να αναφέρετε τουλάχιστον δύο τέτοιες διαδικασίες.

7. Να υπολογίσετε τον χωρικό συντελεστή θερμικής διαστολής α, το ισόθερμο μέτρο συμπιεστότητας κ_T και το ισεντροπικό κ_S για την περίπτωση του ιδανικού αερίου όπου ισχύει $PV=Nk_BT$.

8. Να αποδείξετε τις σχέσεις: (i) $c_P-c_V=TV\,\alpha^2/\kappa_T$ και (ii) $\gamma=c_P/c_V=\kappa_T/\kappa_S$. Είναι η θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο μεγαλύτερη απο τη θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση; Να υπολογίσετε τα (i), (ii) στην περίπτωση του ιδανικού αερίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

9. Ποιό είναι το θερμοδυναμικό δυναμικό που έχει ως φυσιολογικές ανεξάρτητες μεταβλητές τις T,V και μ. Ποιά είναι η σχέση του με το γινόμενο PV.

10. Ποιά είναι η συνθήκη για να είναι ένα αέριο ιδανικό; Στην περίπτωση του ιδανικού αερίου να αποδείξετε την γενική σχέση: PV=(2/3)E. Να δείξετε επίσης ότι η θερμοχωρητικότητα ανα μόριο είναι $(3/2)k_B$.

11. Ποιές είναι οι γενικές θερμοδυναμικές ανισότητες και που οφείλονται.

12. Πώς ορίζονται οι εκτατικές, οι εντατικές και οι μορφοκλασματικές θερμοδυναμικές ποσότητες; Ποιά είναι η γενική μορφή των θερμοδυναμικών δυναμικών E, F, H, G και Ω. συναρτήσει των φυσιολογικών τους ανεξάρτητων μεταβλητών. Να αποδείξετε ότι G=Nμ και Ω=−PV.

13. Να εξηγήσετε τον μετασχηματισμό Legendre. Δώστε μερικά παραδείγματα.

14. Να αποδείξετε τα έξι μαθηματικά "κόλπα" με τις μερικές παραγώγους και τις Ιακωβιανές που διδαχθήκατε στην θεωρία. Να βρείτε τουλάχιστον μια περίπτωση εφαρμογής για το καθένα απο αυτά στην θερμοδυναμική.

15. Στον κύκλο του Carnot να παρουσιάσετε το είδος των διαδικασιών που συμβαίνουν, το έργο που δίνεται στο σύστημα και αυτό που παράγει το σύστημα. Ποιά είναι η απόδοση στην περίπτωση μιας ατμομηχανής με θερμοκρασία 450°K που δουλεύει σε θερμοκρασία δωματίου (300°K).

16. Να εξηγήσετε με κάθε λεπτομέρεια την λειτουργία του κύκλου Carnot, επίσης τις περιπτώσεις της θερμικής αντλίας και του ψυγείου με την βοήθεια των διαγραμμάτων: πίεσης-όγκου και ενθαλπίας-εντροπίας.

17. Να διατυπώσετε τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο στην απειροστική του μορφή. Είναι εφικτή η "ατέρμονη μηχανή πρώτου είδους" και γιατί;

18. Να διατυπώσετε τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο με 4 διαφορετικούς τροπους. Πως θα λειτουργούσε μια "ατέρμονη μηχανή δευτέρου είδους" και γιατί αποκλείεται η ύπαρξή της;

19. Τι είναι "ο δαίμων του Maxwell";

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ:

1. Να δείξετε ότι για μια οιονεί-στατική αδιαβατική διαδικασία σε ένα ιδανικό αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες C_p, C_v ισχύει η σχέση PV^{γ}=σταθ. με $\gamma = C_p/ C_v$.

2. Να υπολογίσετε το έργο που παράγεται σε 1 mole ιδανικού αερίου για μια αδιαβατική ημιστατική συμπίεση από όγκο V_1 στον όγκο V_2.

3. Η ενθαλπία ορίζεται απο την σχέση H=E+PV. Να εκφράσετε την C_p σαν συνάρτηση της H.

4. 1 γραμμομόριο ιδανικού αερίου πραγματοποιεί οιονεί-στατικό κύκλο που περιλαμβάνει τα τέσσερα διαδοχικά σταδια: (i) από την (P_1,V_1) στην (P_1,V_2) (με σταθερή πίεση), (ii) από την (P_1,V_2) στην κατάσταση (P_2,V_2) που είναι σε σταθερό όγκο με την προηγούμενη, (iii) απο την (P_2,V_2) στην (P_2,V_1) σε σταθερή πίεση και (iv) και πίσω ξανά στην αρχική κατάσταση (P_1,V_1). Να υπολογίσετε το έργο που παράγεται στο αέριο καθώς και την θερμότητα που απορροφάει το αέριο στην διάρκεια του κύκλου.

5. Ιδια με την ασκ. 4 αλλά με τα στάδια: $(T_1,V_1)\rightarrow(T_2,V_1)\rightarrow(T_2,V_2)\rightarrow(T_1,V_2)$.

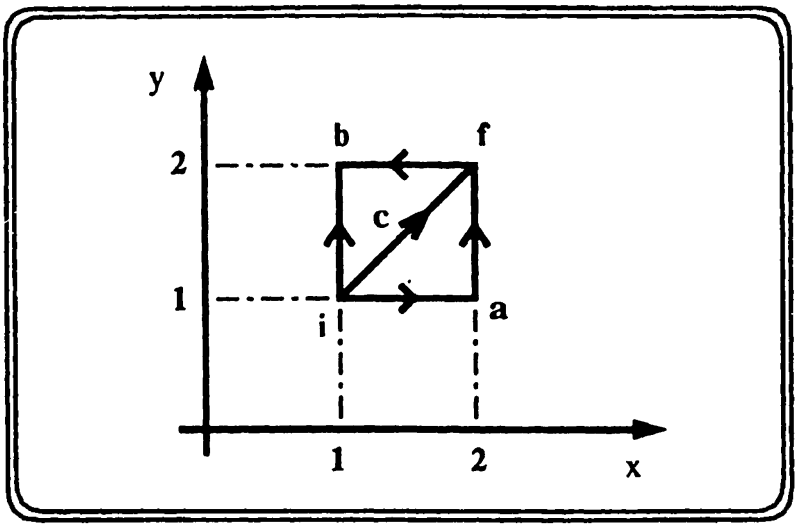
6. Υπολογίστε την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας κατά την μετατροπή 1 mole υγρού νερού πίεσης 1 atm και θερμοκρασίας 100°C σε υδρατμούς της ίδιας πίεσης και θερμοκρασίας αν είναι γνωστό ότι στις συνθήκες αυτές οι γραμμομοριακοί όγκοι του υγρού και των ατμών είναι 18.8 cm^3/ mole και 3.02 x 10^4 cm^3/ mole ενώ η λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης είναι 4.06 x 10^4J/mole.

7. Η γραμμομοριακή ενέργεια μονοατομικού αερίου (όχι ιδανικού) που υπακούει στην εξίσωση Vander Waals είναι $E = (3/2) RT - \alpha/ V$, όπου V ο γραμμομοριακός όγκος σε θερμοκρασία T και α=σταθ. Αρχικά 1 mole του αερίου βρίσκεται σε θερμοκρασία T_1 και καταλαμβάνει όγκο V_1. Αν

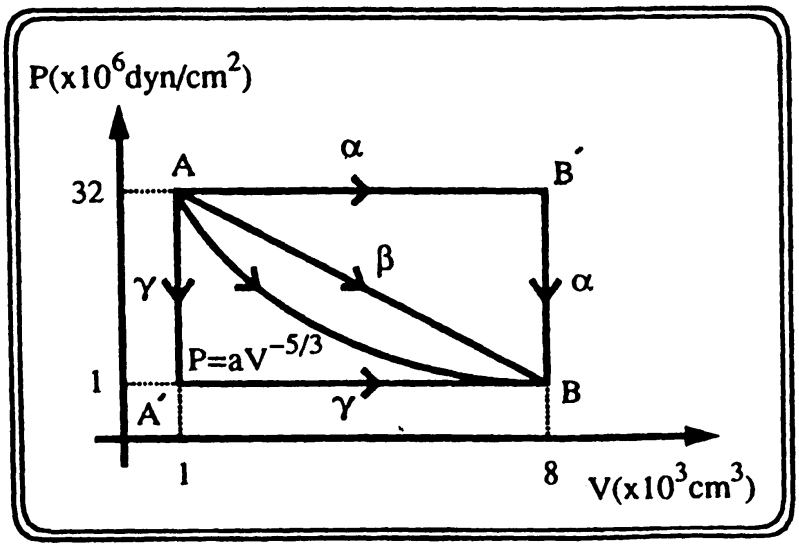
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εκτονωθεί αδιαβατικά στο κενό ώστε να καταλάβει όγκο V_2 ποιά είναι η τελική του θερμοκρασία T_2;

8. Εστω η απειροστή ποσότητα $(x^2-y)dx+xdy=dF$, (α) είναι τέλειο διαφορικό; (β) Να υπολογίσετε το $\int dF$ μεταξύ των i και f στο σχήμα διαλέγοντας τους τρείς δρόμους iaf, ibf, icf. γ) αν $dG=dF/x^2$ είναι το dG τέλειο διαφορικό;



9. Στην οιονεί-στατική διαδικασία A→B από την μακροκατάσταση A στην μακροκατάσταση B στην οποία δεν παρατηρείται ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον η πίεση P και ο όγκος V υπακούουν στην σχέση $P=\alpha\cdot V^{-5/3}$, όπου α=σταθ. Να υπολογίσετε το ημιστατικό έργο που έγινε και την θερμότητα που απορροφήθηκε από το σύστημα κατά τις περιπτώσεις:



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(α) Το σύστημα εκτονώνεται στον τελικό όγκο ενώ θερμότητα προσφέρεται ωστε η πίεση να παραμείνει σταθερή. Μετα ό όγκος παραμένει σταθερός ενώ αφαιρείται θερμότητα ώστε να μειώσει την πίεση στις 10^6 dyn/ cm^2.

(β) Ο όγκος αυξάνεται και δίνουμε θερμότητα ώστε να προκαλέσουμε την μείωση της πίεσης με τον όγκο κατά γραμμικό τρόπο.

(γ) τα δύο βήματα (α) και (β) γίνονται με αντίθετο τρόπο.

10. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής και η ισόθερμη συμπιεστότητα ενός ρευστού είναι αντίστοιχα

$$\alpha = \frac{1}{V}(\partial V/\partial T)_P,$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial P)_T.$$

Αν η εσωτερική ενέργεια περιγράφεται από την εμπειρική σχέση E=aT−bP, a,b=σταθ. και υποθέστε ότι α=1/ T, κ_T=1/P να υπολογίσετε την θερμοχωρητικότητα συναρτήσει των a, b, P και T. (Να αποδείξετε και να χρησιμοποιήσετε τις σχέσεις

$(\partial z/\partial x)_y = 1/(\partial x/\partial z)_y$ και

$(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1)$.

11. 1 Kgr αέρα 20°C συμπιέζεται ισόθερμα και ημιστατικά στο μισό του αρχικού του όγκου. Μετά διαστέλλεται αδιαβατικά και ημιστατικά μέχρι την αρχική του πίεση. Να υπολογίσετε: (i) το έργο που έγινε από τον αέρα, (ii) την συνολική θερμότητα που απορρόφησε ο αέρας, (iii) την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, (iv) την τελική θερμοκρασία.

12. Να αποδείξετε ότι η κλίση της αδιαβατικής καμπύλης για ένα ιδανικό αέριο σε κάθε σημείο του επιπέδου P−V είναι μεγαλύτερη της κλίσης της ισόθερμης καμπύλης που διέρχεται από το ίδιο σημείο.

13. 1000 gr νερού 20°C τίθενται σε θερμική επαφή με λουτρό θερμότητας 80°C. Πόση είναι η μεταβολή εντροπίας του όλου συστήματος (νερού μαζί

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με το λουτρό θερμότητας) όταν θα έχει αποκατασταθεί εκ νέου η ισορροπία; Αν θερμάνουμε τα 1000 gr των 20°C τοποθετώντας τα διαδοχικά μέσα σε λουτρά θερμότητας 50°C και 80°C (περιμένοντας κάθε φορά να αποκάτασταθεί ισορροπία) πόση είναι η μεταβολή εντροπίας του όλου συστήματος; (Ειδική θερμότητα νερού=4.2J $g^{-1}(^{o}C)^{-1}$).

14. Δύο δοχεία Α και Β περιέχουν το καθένα Ν μόρια από το ίδιο μονοατομικό αέριο. Αρχικά τα δύο δοχεία είναι θερμικά μονωμένα το ένα από το άλλο και τα δύο αέρια έχουν την ίδια πίεση P και θερμοκρασίες T_A και T_B αντίστοιχα. Τα δύο δοχεία έρχονται σε θερμική επαφή και η πίεση των δύο αερίων διατηρείται σταθερή στην τιμή P. Βρείτε την μεταβολή εντροπίας του συστήματος μετά την αποκατάσταση ισορροπίας και δείξτε ότι η μεταβολή αυτή είναι μη αρνητική.

15. Να δείξετε ότι για ένα σύστημα στην θερμοδυναμική ισορροπία ισχύει η σχέση του Maxwell

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V .$$

Στην περίπτωση ισόθερμης εκτόνωσης πραγματικού αερίου Van der Waals που ικανοποιεί την καταστατική εξίσωση

$$(P+a/V^2)(V-b)=RT ,$$

απο V_1 σε V_2 να δείξετε ότι οι μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια και την εντροπία είναι

$$\Delta E= a(V_2 - V_1) / V_1 V_2$$

και

$$\Delta S= R \ln [(V_2 - b) / (V_1 - b)] ,$$

αντίστοιχα.

16. Να χρησιμοποήσετε την σχέση του Maxwell που αποδείχθηκε στην Ασκ. 15 σε συνδυασμό με τους δυο πρώτους θερμοδυναμικούς νόμους και την P =

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(1/3) u(T) = (1/3) (E(T)/V), όπου u(T)=E(T)/V είναι η πυκνότητα ενέργειας που εκπέμπεται απο ισοτροπικό πεδίο ακτινοβολίας κοιλότητας όγκου V για να δείξετε ότι

$$u = (T/3)(du/dT) - (1/3)u.$$

Να λύσετε αυτήν την εξίσωση και να εύρετε τον νόμο του Stefan που συνδέει την u με την T.

17. (i)Στην θεωρία του big-bang για την δημιουργία του σύμπαντος η ενέργεια ακτινοβολίας είναι αρχικά εντοπισμένη σε μια μικρή περιοχή του χώρου που διαστέλλεται αδιαβατικά με σφαιρικά συμμετρικό τρόπο. Η ακτινοβολία κρυώνει καθώς διαστέλλεται. Με θερμοδυναμικές σχέσεις να εύρετε την σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας T και της ακτίνας R του σφαιρικού όγκου της ακτινοβολίας.

(ii) Να υπολογίσετε την ολική εντροπία του φωτονικού αερίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T, του όγκου V και των σταθερών k_B, $\hbar$, c.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

3.1 Στοιχεία θεωρίας πιθανοτήτων
3.2 Βασικές στατιστικές έννοιες : μέση τιμή - διασπορά - ροπές
3.3 Η διωνυμική Κατανομή
3.4 Οι κατανομές Poisson και Gauss
3.5 Νόμος των μεγάλων αριθμών-θεώρημα κεντρικού ορίου
3.6 Αβεβαιότητα και εντροπία πληροφορίας
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

"Η ζωή είναι Ρωσσική ρουλέττα
με έξι σφαίρες μέσα στο μύλο" Altan

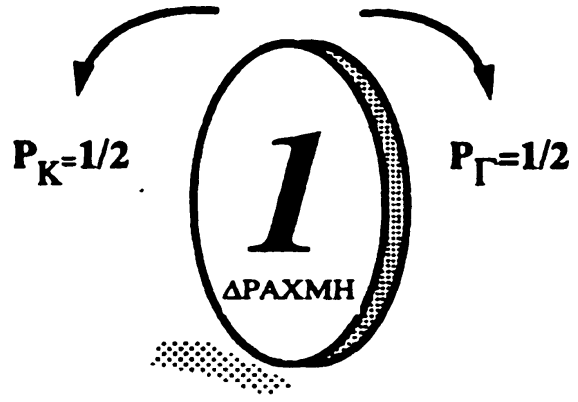
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.ΘΕΩΡΙΑ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ

3. 1 Στοιχεία θεωρίας πιθανοτήτων

Θα εισάγουμε εδώ τον αναγνώστη στην θεωρία των πιθανοτήτων που περιγράφει τους νόμους στους οποίους υπακούουν τα τυχαία φαινόμενα. Παρ' όλο που δεν θα σύναντήσουμε τίποτα το νέο από μαθηματικής πλευράς η θεωρία είναι αρκετά δύσκολη για τον αρχάριο, γιατί πρέπει να ξεπεράσει κάποιο ψυχολογικό πρόβλημα εξοικείωσης με τις έννοιες. Ποιά όμως θεωρούμε ως τυχαία γεγονότα; Η απάντηση είναι πως τυχαία γεγονότα είναι τα αποτελέσματα πειραμάτων τα οποία δεν μπορούμε να προβλέψουμε.

Παραδείγματα: Η ρίψη ενός νομίσματος ή ζαριού ή ακόμη ο χρόνος αναμονής στη στάση ενός λεωφορείου μέχρι να περάσει (π.χ. για την Πανεπιστημιούπολη οι υπηρεσίες μας λένε ότι περνάει στις 08:45 από την αφετηρία συχνά όμως στην πράξη ο χρόνος αναμονής στην στάση είναι απρόβλεπτος, δεν συμφωνείτε;).



Σχ. 3.1. Η ρίψη ενός νομίσματος.

Τα τυχαία γεγονότα χαρακτηρίζονται απο μια μεταβλητή x την οποία θα λέμε τυχαία μεταβλητή. Στη ρίψη ενός νομίσματος τα δυνατά αποτελέσματα είναι δύο (x=Κ ή x=Γ) όπου Κ και Γ δηλώνουν τις δύο του όψεις. Αν ρίξουμε δύο νομίσματα τα αντίστοιχα τυχαία γεγονότα είναι τέσσερα: x=ΚΚ,ΚΓ,ΓΚ,ΓΓ και όχι τρία όπως ίσως να νόμιζε ο απρόσεκτος αναγνώστης, αφού Κ και Γ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

εμφανίζονται με δύο τρόπους (ΚΓ ή ΓΚ). Η θεωρία των πιθανοτήτων θα μας καθορίσει το ποσοστό επιτυχίας της πρόβλεψης του κάθε αποτελέσματος. Πώς όμως θα γίνει αυτό; και είναι συμβιβαστό με ό,τι ειπώθηκε παραπάνω, πως τα τυχαία γεγονότα είναι απρόβλεπτα;

Εδώ είναι απαραίτητο να ορίσουμε την έννοια της πιθανότητας. Εσείς θα έχετε σίγουρα εκτιμήσει την πιθανότητα κάποιου γεγονότος· όλα τα γεγονότα διακρίνονται σε πιθανά, λιγώτερο πιθανά και απίθανα με την κοινή λογική. Η πιθανότητα P, λοιπόν, μας δίνει μια εκτίμηση του ποσοστού της άγνοιας μας για κάποιο αποτέλεσμα, όπως είναι το τυχαίο γεγονός x. Οι τιμές της P είναι πάντα στο διάστημα [0,1] (είναι πιθανό σε κάποιο πρόβλημα να προκύψει P=2; υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα να μην συμφωνήσετε ότι μια τέτοια τιμή έχει μηδενική πιθανότητα να συμβεί! Το ίδιο ασήμαντη θα ήταν και η πιθανότητα διαλέγοντας έναν αριθμό στην τύχη να πετύχω τον αριθμό μητρώου σας στην Σχολή). Στην αντίπερα όχθη η τιμή P=1 μας δίνει την σιγουριά ή την απόλυτη βεβαιότητα να προκύψει το γεγονός ή να συμβεί το αποτέλεσμα. Επομένως όταν γνωρίζουμε ότι P=1 το αποτέλεσμα που για P=0 είναι απίθανο γίνεται τότε βέβαιο. Θα ρωτήσετε ίσως τι συμβαίνει για την τιμή P=0.99; το γεγονός με αυτήν την πιθανότητα είναι σχεδόν σίγουρο αλλά αυτό τώρα εξαρτάται και απο κάτι άλλο: τον βαθμό εμπιστοσύνης στο αποτέλεσμα για τον οποίο υπεισέρχεται ο προσωπικός παράγοντας. Π.χ. η πιθανότητα P=0.99 σημαίνει απόλυτη σιγουριά αν είναι για να περάσει το λεωφορείο, δεν θα είναι όμως αρκετή να μας εξασφαλίσει στην περίπτωση που θα αφορούσε μια επιτυχή προσγείωση ενός αεροπλάνου στο οποίο είμαστε μέσα ή το να μην κολλήσουμε κάποια μεταδοτική ασθένεια!

Πώς υπολογίζεται, λοιπόν, η πιθανότητα P ενός τυχαίου γεγονότος x; Η πιθανότητα P να έχω Κ στην ρίψη ενός νομίσματος (είμαι σίγουρος με μεγάλη πιθανότητα πως θα απαντήσετε σωστά!) είναι P=1/2 και η πιθανότητα να φέρω 6 σε ένα ζάρι είναι 1/ 6 (αρκεί φυσικά το ζάρι να μην είναι βαρύτερο από την μια πλευρά), ενώ η πιθανότητα να έρθει μονός η ζυγός αριθμός εκτός απο το μηδέν σε μια ρουλέτα είναι 18/37 (υπάρχουν 18 άρτιοι, 18 περιττοί αλλά και το μηδέν στο οποίο κερδίζει η ρουλέτα, σύνολο 37 αριθμοί) αυτό βέβαια πάντα με την προυπόθεση πως δεν υπάρχει και κάποιο φρένο στο πόδι του γκρουπιέρη που να σταματάει την ρουλέττα όπου αυτός θέλει! Υπολογίζουμε λοιπόν τον αριθμό των δυνατών γεγονότων στο πείραμά μας (π.χ. 2 στην ρίψη του νομίσματος και 6 στην ρίψη του ζαριού) και αφού υποθέσουμε ότι αυτά είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ισοπίθανα αποτελέσματα η πιθανότητα να έλθει μια τιμή είναι 1 δια του συνολικού αριθμού τους. Έτσι προκύπτουν οι τιμές 1/2 και 1/6 ενώ η πιθανότητα να έλθει ένας άρτιος αριθμός στην ρίψη του ζαριού είναι P=1/2 (6 τα ισοπίθανα δυνατά αποτελέσματα ενώ 3 απο αυτά είναι οι άρτιοι άρα P=3/6 =1/2). Λοιπόν μόλις έχετε μάθει τον κλασσικό τρόπο υπολογισμού της πιθανότητας P.

Έστω $x=x_1, x_2, x_3, \cdots\cdots, x_m$ είναι m γεγονότα που: (i) το ένα αναιρεί το άλλο, (ii) καλύπτουν όλες τις δυνατότητες, και (iii) είναι ισοπίθανα. Τότε η πιθανότητα P_A για να συμβεί ένα γεγονός απο αυτά, π.χ. το A, υπολογίζεται από το πηλίκο του αριθμού m_A των συμβατών (ευνοικών) γεγονότων A δια του ολικού αριθμού των γεγονότων m. Προσέξτε ότι στην περίπωση της ρίψης δύο νομισμάτων υπάρχουν 3 δυνατά αποτελέσματα τα: 2Κ, 2Γ ή 1Κ και 1Γ και θα περίμενε κάποιος οτι θα είναι ισοπίθανα. Λάθος! Το γεγονός 1Κ και 1Γ έχει διπλάσια πιθανότητα να συμβεί απο το ΚΚ αφού γίνεται με δύο τρόπους, ενώ ισοπίθανα είναι βέβαια μόνο τα τέσσερα γεγονότα: ΚΚ, ΓΚ, ΓΚ, ΓΓ. Σε ένα άλλο, παράδειγμα έχουμε 3 άσπρες και 4 μαύρες μπάλλες σε ένα κουτί. Ποιά είναι η πιθανότητα (αφού ανακατέψουμε καλά το κουτί) και χωρίς να κοιτάζουμε να πάρουμε μια άσπρη μπάλλα; Αν πάρω μια δεύτερη μπάλλα, χωρίς να έχω δει την πρώτη, ποιά είναι η πιθανότητα να είναι πάλι άσπρη; (ελπίζω να βρείτε τις απαντήσεις με λίγη ή πολύ σκέψη και να προσέξετε το μάλλον παράδοξο ότι η πιθανότητα δεν αλλάζει την δεύτερη φορά που τραβάω αν δεν έχω κοιτάξει την πρώτη μπάλλα).

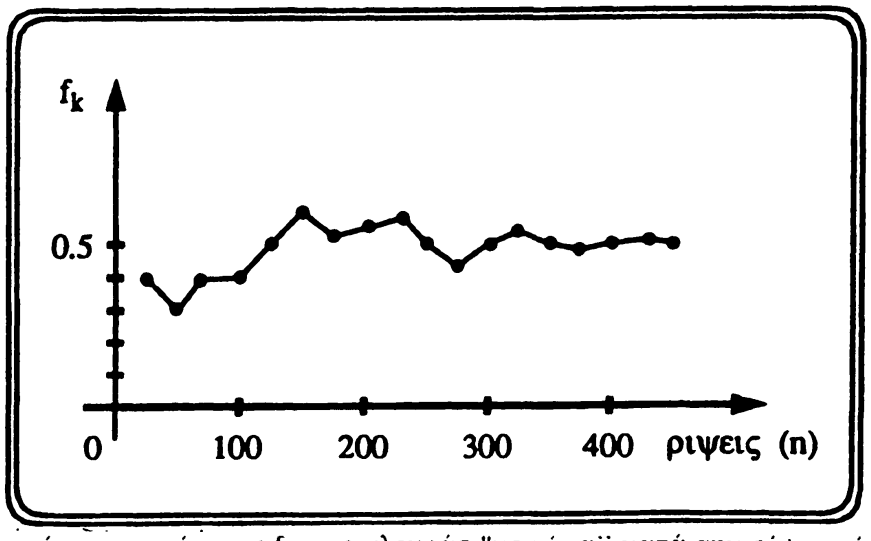
Παράδειγμα: Ποιά είναι η πιθανότητα τα τέσσερα χαρτιά που τραβάω απο μία τράπουλα των πενηνταδύο να είναι όλοι άσσοι; Ο ολικός αριθμός των ισοπίθανων γεγονότων εδώ δίνεται απο τον αριθμό $C_4^{52} = \frac{52!}{4!\,48!}$ που μετράει τους δυνατούς συνδυασμούς (τρόπους) με τους οποίους μπορώ να πάρω 4 χαρτιά απο τα 52 και σύμφωνα με τον κλασσικό τρόπο η επιθυμητή πιθανότητα είναι $P= 1/C_4^{52} \approx 3.5 \cdot 10^{-6}$ (περίπου τρείς στο εκατομμύριο ή 0.00035%). Στο παράδειγμα αυτό αν οι κάρτες αντικατασταθούν απο μποζόνια οι τέσσερις άσσοι ισοδυναμούν με την δυνατότητα να πάνε τα τέσσερα σωμάτια στην ίδια κβαντική κατάσταση. Για φερμιόνια η αντίστοιχη πιθανότητα είναι μηδέν λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Είδαμε λοιπόν πως υπολογίζεται η πιθανότητα όταν υπάρχει στο πρόβλημα κάποια συμμετρία, όπως στη ρίψη του νομίσματος που η Κ δεν εμφανίζεται πιο συχνά από τη Γ. Οταν όμως δεν υπάρχει αυτή η συμμετρία, και αυτό συμβαίνει συχνά, πώς υπολογίζεται η πιθανότητα; Σε τέτοιες περιπτώσεις απαιτείται η επανάληψη του πειράματος με την οποία εκτιμάται (η καλύτερα προσεγγίζεται) η πιθανότητα από την συχνότητα εμφάνισης του γεγονότος. Αν επαναλάβουμε το πείραμα (π.χ. την ρίψη του νομίσματος) σε n όμοια συστήματα ή n φορές στο ίδιο σύστημα (είναι μάλλον πιο κουραστικό να ρίχνω το νόμισμα n φορές απο το να ρίξω n νομίσματα μια φορά) τότε ορίζεται ο λόγος

$$f_k = \frac{n_k}{n} \quad , \tag{3.1}$$

που δίνει την συχνότητα εμφάνισης του αποτελέσματος x_k, όπου n_k είναι ο αριθμός εμφάνισης του συγκεκριμένου αποτελέσματος σε n επαναλήψεις. Κάντε μόνοι σας το πείραμα της ρίψης ενός νομίσματος 50, 100, · · · φορές (ή όλα τα νομίσματα ταυτόχρονα). Θα παρατηρήσετε ότι η f_k σταθεροποιείται καθώς ο n μεγαλώνει.



Σχ. 3.2. Η συχνότητα εμφάνισης f_k της πλευράς "κορώνα" κατά την ρίψη ενός νομίσματος τείνει προς την πιθανότητα p = 0.5 καθώς ο αριθμός των ριψεων n αυξάνει.

Στο όριο $n \to \infty$ η συχνότητα εμφάνισης f_k τείνει στην αντίστοιχη πιθανότητα P_k ώστε

$$P_k = \lim_{n\to\infty} f_k = \lim_{n\to\infty} \frac{n_k}{n}, \tag{3.2}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

για να πάρει η x την τιμή x_k. Στην περίπτωση της ρίψης του νομίσματος $P_1=P_2=1/2$ και παρατηρείστε ότι $P_1+P_2=1$ αφού $n_1+n_2=n$, όπου 1 και 2 δηλώνουν τα αποτελέσματα Κ και Γ, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν με τον κλασσικό τρόπο προσδιορισμού της πιθανότητας αλλά μόνο προσεγγιστικά όταν ο n είναι πεπερασμένος αριθμός. Αυτό συμβαίνει συχνά γιατί δεν μπορούμε, βέβαια, να εκτελούμε άπειρο αριθμό πειραμάτων. Τι όμως μας αναγκάζει να καταφύγουμε στην πειραματική αυτή μέθοδο; Συμβαίνει δυστυχώς στα περισσότερα προβλήματα να απαιτείται η επεξεργασία στατιστικών δεδομένων γιατί δεν υπάρχει άλλος απλός τρόπος υπολογισμού της πιθανότητας (π.χ. μπορείτε να εκτιμήσετε ποιά είναι η πιθανότητα να περάσετε το μάθημα αυτό με την πρώτη εξεταστική περίοδο χωρίς πληροφορίες και για τον διδάσκοντα, τα θέματα που βάζει, κ.λ.π.;).

Τώρα μπορούμε να δώσουμε τους δύο πιό βασικούς κανόνες της θεωρίας πιθανοτήτων:

(i) Η πιθανότητα να συμβεί ένα από δύο αμοιβαία αναιρούμενα γεγονότα είναι το άθροισμα των αντίστοιχων πιθανοτήτων για το καθένα

$$P(A \text{ ή } B) = P(A)+P(B), \qquad (3.3)$$

ενώ

(ii) η πιθανότητα να συμβούν (ταυτόχρονα) δύο γεγονότα που το ένα δεν επηρεάζει το άλλο (είναι ανεξάρτητα), είναι

$$P(A \text{ και } B) = P(A)\cdot P(B)\,, \qquad (3.4)$$

όταν τα Α και Β είναι ανεξάρτητα γεγονότα. Προσέξτε τους δύο αυτούς κανόνες γιατί συχνά υποπίπτουμε (κυρίως οι αρχάριοι) σε λάθη.

Παράδειγμα: Ποιά είναι η πιθανότητα μετά απο 10 ρίψεις ενός νομίσματος που ήλθε Γ και τις δέκα φορές (φοβερή σύμπτωση αλήθεια) να έλθει Κ την ενδέκατη; Φυσικά η πιθανότητα δεν θα επηρεασθεί απο τα προηγούμενα αποτελέσματα και θα είναι πάλι 1/2.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

(i) πως να υπολογίζουμε την πιθανότητα απο την αναλογία των ευνοικών αποτελεσμάτων σε λίγα προβλήματα με συμμετρία και πεπερασμένο αριθμό δυνατοτήτων,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(ii) πως να υπολογίζουμε την πιθανότητα από ένα πείραμα μέσω της συχνότητας εμφάνισης ενός γεγονότος και
(iii) τους δύο βασικότερους κανόνες της θεωρίας των πιθανοτήτων **(3.3)** και (3.4).

3. 2 Στατιστικές έννοιες : μέση τιμή - διασπορά - ροπές

Ως μέση ή αναμενόμενη τιμή <x> μιας στατιστικής τυχαίας μεταβλητής με δυνατές τιμές την ακολουθία $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_k, \cdots$ και την τιμή x_1 να εμφανίζεται n_1 φορές, την τιμή x_2 να εμφανίζεται n_2 φορές, κ.λ.π., δηλαδή με αντίστοιχες συχνότητες εμφάνισης για την τιμή x_k που δίνονται από την εξ. (3.1), ορίζεται το άθροισμα

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i x_i n_i}{n} = \sum_i x_i f_i , \qquad (3.5)$$

όπου

$$\sum_i n_i = n \quad \text{ή} \quad \sum_i f_i = 1. \qquad (3.6)$$

Στο όριο $n \to \infty$ η μέση τιμή σαν συνάρτηση των αντίστοιχων πιθανοτήτων είναι

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i P_i \qquad (3.7)$$

ενώ ισχύει

$$\sum_i P_i = 1, \qquad (3.8)$$

όπου P_i είναι πιθανότητα εμφάνισης του αποτελέσματος x_i. Δηλ. ως μέση τιμή μιας τυχαίας μεταβλητής ορίζεται το άθροισμα όλων των γινομένων που αντιστοιχούν στις δυνατές τιμές της επι την πιθανότητα εμφάνισης της κάθε μιας.

Στα παραδείγματα που μελετήσαμε μέχρι τώρα οι τιμές της στατιστικής μεταβλητής ήταν διακριτές, όμως πολύ συχνά στατιστικά μεγέθη καλύπτουν ένα συνεχές φάσμα τιμών. Στην περίπτωση αυτή ορίζουμε ως

$$p(x)\, dx \qquad (3.9)$$

την πιθανότητα οι τιμές της τυχαίας μεταβλητής να ανήκουν στο συνεχές διάστημα απο x μέχρι x+dx. Η συνάρτηση p(x) ονομάζεται συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας. Παρατηρείστε ότι τώρα η P_i, από την εξ.(3.2) της διακριτής περίπτωσης, θα αντικατασταθεί απο την συνάρτηση p(x) που δίνεται απο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$p(x)=\lim_{\Delta x\to 0}\left\{\frac{P_{x,x+\Delta x}}{\Delta x}\right\} \qquad (3.10)$$

όπου $P_{x,x+\Delta x}$ είναι η συσσωρευμένη πιθανότητα όλων των δυνατών τιμών στο διάστημα [x,x+Δx]. Η συνάρτηση κατανομής F(x) ορίζεται απο την σχέση

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} p(x')dx' \qquad (3.11)$$

και είναι η ολοκληρωμένη (ή αθροιστική) πιθανότητα ώστε οι τιμές της τυχαίας μεταβλητής να είναι μικρότερες απο την τιμή x. Απο την (3.11) προκύπτει ότι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι

$$p(x) = \frac{dF(x)}{dx} \ . \qquad (3.12)$$

Ο τύπος που δίνει την μέση τιμή, αντικαθιστώντας το άθροισμα με ολοκλήρωμα στην εξ.(3.7), γίνεται τώρα

$$\langle x\rangle = \sum_x x\, p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, p(x)\, dx \qquad (3.13)$$

ενώ η συνθήκη κανονικοποίησης είναι η

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)dx = 1 \ . \qquad (3.14)$$

Απο την $p(x) = \sum_i \delta(x-x_i)\, P_i$ προκύπτουν οι αντίστοιχες σχέσεις για τις διακριτές κατανομές. Οι τύποι της μέσης τιμής (3.7) και (3.13) για τις διακριτές και συνεχείς κατανομές της τυχαίας μεταβλητής αντίστοιχα μπορεί να γενικευθούν για μια οποιαδήποτε σύνάρτηση φ(x) (διακριτή ή συνεχή) ώστε

$$\langle\varphi(x)\rangle = \sum_x \varphi(x)\, p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\, p(x)\, dx \ . \qquad (3.15)$$

Εκτός απο την μέση τιμή μιας στατιστικής μεταβλητής όμως μας ενδιαφέρει επίσης να γνωρίζουμε πόσο κοντά γύρω απο τη μέση τιμή είναι κατανεμημένες όλες οι τιμές της. Αυτό δίνεται απο την διακύμανση (ή τυπική απόκλιση) σ_x. Η τετραγωνισμένη διακύμανση σ_x^2 ονομάζεται διασπορά της τυχαίας μεταβλητής x απο την μέση τιμή <x> και ορίζεται ως η μέση τιμή του τετραγώνου της αβεβαιότητας Δx = x − <x>. Επομένως με τις πράξεις

$$\sigma_x^2 = \langle(\Delta x)^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x-\langle x\rangle)^2\, p(x)\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (x^2 + \langle x\rangle^2 - 2x\langle x\rangle)\, p(x)\, dx$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, p(x)\, dx \; + \langle x\rangle^2 \int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\, dx - 2\langle x\rangle \int_{-\infty}^{+\infty} x\, p(x)\, dx$$

$$= \langle x^2\rangle + \langle x\rangle^2 - 2\langle x\rangle\langle x\rangle,$$

έχουμε το αποτέλεσμα

$$\sigma_x^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2. \qquad (3.16)$$

Η διασπορά σ_x^2 καθορίζει τον βαθμό σκέδασης της μεταβλητής x και δίνει ένα μέτρο της τυχαιότητας στην εκτίμησή της. Μια μη τυχαία (ορισμένη) μεταβλητή έχει πάντα $\sigma_x=0$. Οσο μεγαλύτερη είναι η σ_x^2 τόσο μεγαλύτερη είναι η σκέδαση των τιμών της x γύρω απο την μέση τιμή $\langle x\rangle$. Επειδή ισχύει ότι $\langle \Delta x\rangle = 0$ στον ορισμό της σ_x^2 αναγκασθήκαμε να δεχθούμε την μέση τιμή της τετραγωνισμένης απόστασης της μεταβλητής $\langle(\Delta x)^2\rangle$. Είναι προφανές ότι για να εκτιμήσουμε την διασπορά δεν μας ενδιαφέρει αν οι τιμές της x είναι πάνω ($\Delta x>0$) ή κάτω ($\Delta x<0$) από την μέση τιμή $\langle x\rangle$. Για διαστατικούς και άλλους λόγους η τυπική απόκλιση ορίζεται ως $\sigma_x = +\sqrt{\sigma_x^2}$.

Στο Κεφ. 1.2 είδαμε ότι όλες οι τιμές μιας μακροσκοπικής μεταβλητής που υπόκειται σε πειραματικές μετρήσεις δεν είναι διακρίσιμες για πρακτικούς σκοπούς. Η μέση τιμή μιας μεταβλητής $\langle x\rangle$ προκύπτει απο επαναλήψεις της μέτρησης σε διαφορετικές χρονικές στιγμές και είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων N (περίπου 10^{24}) που αποτελούν το σώμα, ενώ το ίδιο ισχύει και για την διασπορά $\sigma_x^2 = \langle(\Delta x)^2\rangle$ που είναι πάλι ανάλογη του αριθμού των ατόμων N (και όχι του N^2). Θα φανεί ξεκάθαρα παρακάτω (Κεφ. 3.5) ότι η σχετική ή ποσοστική διασπορά (ή διακύμανση) εκτιμάται απο την σχέση

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle}}{\langle x\rangle} = \frac{\sigma_x}{\langle x\rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}, \qquad (3.17)$$

και είναι φυσικά πολύ μικρή ($\to 0$) σε ένα μακροσκοπικό σύστημα όπου $N\approx 10^{24}$ και $\frac{1}{\sqrt{N}} \approx 10^{-12} \approx 10^{-10}\% \to 0$. Αυτό είναι ένα αποτέλεσμα εξαιρετικής σημασίας για την στατιστική φυσική που μπορεί να θεωρηθεί ως απόδειξη γιατί η πρόβλεψη μακροσκοπικών μεγεθών γίνεται με σχεδόν απόλυτη βεβαιότητα και οι στατιστικές μέσες τιμές αντιστοιχούν ακριβώς στις παρατηρήσιμες τιμές.

Για διακριτές και συνεχείς κατανομές αντίστοιχα μπορούμε να ορίσουμε τις στατιστικές ροπές μ_k και τις κεντρικές ροπές m_k απο τους τύπους

$$\mu_k = \sum_x x^k\, p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k\, p(x)\, dx \qquad (3.18)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

$$m_k = \sum_x (x - \langle x \rangle)^k p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^k p(x)\, dx, \qquad (3.19)$$

αντίστοιχα. Η μέση τιμή και η διασπορά σ^2 δίνονται απο τις ειδικές περιπτώσεις $\langle x \rangle = \mu_1$ και $\sigma^2 = m_2$. Ο υπολογισμός των στατιστικών ροπών επιτυγχάνεται μέσω της χαρακτηριστικής συνάρτησης $g(\xi)$, που υπάρχει για κάθε πραγματικό ξ με $g(\xi)=0$ και $|g(\xi)|\leq 1$, ενώ αναπτύσσεται ως εξής:

$$g(\xi) = \langle \exp(i\xi x) \rangle = \left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} x^n \right\rangle$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle x^n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \mu_n, \quad \mu_0 = 1. \qquad (3.20)$$

Η $p(x)$ μπορεί, τουλάχιστον δυνητικά, να υπολογισθεί απο την $g(\xi)$ μέσω αντίστροφου μετασχηματισμού Fourier ($g(\xi) = \langle \exp(i\xi x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} p(x)\, dx$).

Όπως οι ροπές μ_n είναι οι συντελεστές στο ανάπτυγμα Taylor της $g(\xi)$ στο ξ, έτσι και η $\log g(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \kappa_n$ είναι η γεννήτρια συνάρτηση των στατιστικών συσσωρευτών κ_n, $n=1, 2, \ldots$ Οι συσσωρευτές δίνονται απο συνδυασμούς των ροπών: $\kappa_1=\mu_1$, $\kappa_2=\mu_2-\mu_1^2$, $\kappa_3=\mu_3-3\mu_2\mu_1+2\mu_1^3$, κ.λ.π.

Ασκηση1: Όταν η τυχαία μεταβλητή x παίρνει μόνο τις ακέραιες τιμές 0, 1, 2, ... ορίζονται και οι παραγοντικές ροπές ϕ_n με $\phi_0=1$ και $\phi_n=\langle x(x-1)(x-2)\ldots(x-n+1)\rangle$ για $n\geq 1$, όπως και οι αντίστοιχοι παραγοντικοί συσσωρευτές θ_n. Να δείξετε ότι ενώ στην Gauss όλοι οι συσσωρευτές πέρα απο τον δεύτερο μηδενίζονται ($\kappa_n=0$ για $n>2$) το ίδιο ισχύει και στην Poisson για τους παραγοντικούς συσσωρευτές θ_n με $\theta_n = 0$ για $n>1$. Η Gauss είναι μια συνεχής και η Poisson μια διακριτή κατανομή.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

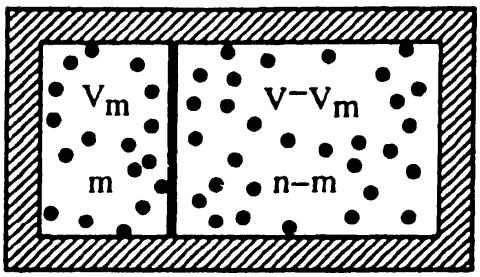
Αντί για την πλήρη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι δυνατόν να χαρακτηρίσουμε μια τυχαία μεταβλητή με δύο μόνο αριθμητικά χαρακτηριστικά: την μέση τιμή μ και την διασπορά σ^2. Απο φυσική άποψη,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

λοιπόν, είναι δυνατόν το φοβερό πρόβλημα του υπολογισμού όλων των πιθανοτήτων για κάθε μικροσκοπική κατάσταση να αντικατασταθεί με αυτό του υπολογισμού της μέσης τιμής και της τυπικής απόκλισης για τις λίγες μετρήσιμες ποσότητες. Οπως θα δούμε παρακάτω κάνοντας παραδοχές για την πιθανότητα κάθε μικροκατάστασης (που είναι βέβαια αδύνατον να ελεγχθεί άμεσα) θα οδηγηθούμε κατευθείαν στον υπολογισμό των μέσων τιμών για όλα τα μακροσκοπικά μεγέθη. Η ποσοστική ή σχετική τυπική απόκλιση είναι ανάλογη του $1/\sqrt{N}$ ($\to 0$ για μεγάλο N), όπου N είναι ο αριθμός των συστατικών που αποτελούν το σύστημά μας. Αυτό αποτελεί ένα ιδιαίτερης σημασίας αποτέλεσμα με συνέπεια οι μακροσκοπικές ποσότητες να έχουν αμελητέες διακυμάνσεις γύρω απο την μέση τιμή.

3.3 Η Διωνυμική Κατανομή

3.3.1 Ορισμός



Σχ.3.3. Η διωνυμική κατανομή δίνει την πιθανότητα να βρεθούν m μόρια στον όγκο V_m.

Θα μελετήσουμε μια στατιστική κατανομή μεγάλης σημασίας σε εφαρμογές αλλά και απο την πλευρά ανάπτυξης της θεωρίας των πιθανοτήτων. Έστω σε ένα δοχείο όγκου V υπάρχει ένα αέριο με ολικό αριθμό μορίων n. Αν διαιρέσουμε τον όγκο V σε δύο τμήματα V_m και $V-V_m$ (Σχ.3.3) ποιά είναι η πιθανότητα να βρούμε m μόρια στον όγκο V_m; Η λύση αυτού του προβλήματος μπορεί να βοηθήσει στον υπολογισμό της πιθανότητας μιας συγκεκριμένης τιμής της πυκνότητας ενός αερίου καθώς και σε μια ευρύτερη ποικιλία άλλων εφαρμογών.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η πιθανότητα ένα μόριο να ανήκει στον όγκο V_m είναι δεδομένη και προφανώς

$$p = \frac{V_m}{V} \quad , \tag{3.21}$$

ενώ η πιθανότητα να μην ανήκει (δηλ. να ανήκει στον όγκο $V-V_m$) είναι αντίστοιχα

$$q = \frac{V-V_m}{V} = 1 - p, \tag{3.22}$$

αντίστοιχα.

Ας αρχίσουμε όμως απο την περίπτωση που n=2: Αν δώσουμε τους αριθμούς 1 και 2 στο κάθε ένα απο τα μόρια για να καθορίσουμε την πιθανότητα που μας ενδιαφέρει διακρίνουμε τις εξής τέσσερις περιπτώσεις:

(i) Τα μόρια 1 και 2 ανήκουν στον όγκο V_m,

(ii) Το μόριο 1 είναι στον V_m και το 2 εκτός (δηλ. στον $V-V_m$),

(iii) Το μόριο 2 είναι στον V_m και το 1 εκτός,

(iv) και τα δύο μόρια δεν είναι στο V_m.

Οι πιθανότητες αυτών των γεγονότων εκτιμούνται ως εξής: η πιθανότητα το 1 να ανήκει στον V_m είναι p και να μη ανήκει είναι q=1−p ενώ ίδιες είναι οι πιθανότητες και για το μόριο 2. Για τον υπολογισμό στο αποτέλεσμα (i) που και τα δύο μόρια ευρίσκονται στον V_m χρησιμοποιούμε το γεγονός ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων έτσι ώστε το μόριο 1 και το μόριο 2 να ανήκουν στον όγκο V_m είναι ανεξάρτητα γεγονότα. Αρα η πιθανότητα P_1 να συμβεί το γεγονός (i) είναι απο την εξ. (3.4)

$$P_1 = \frac{V_m}{V} \frac{V_m}{V} = p^2, \tag{3.23}$$

δηλ. το γινόμενο των αντίστοιχων πιθανοτήτων για τα μόρια 1 και 2. Παρόμοια υπολογίζονται και οι πιθανότητες για τα γεγονότα (ii), (iii) και (iv) αντίστοιχα:

$$P_2 = \frac{V_m}{V}\left(1 - \frac{V_m}{V}\right) = p(1-p) \tag{3.24}$$

$$P_3 = \frac{V_m}{V}\left(1 - \frac{V_m}{V}\right) = p(1-p) \tag{3.25}$$

$$P_4 = \left(1 - \frac{V_m}{V}\right)^2 = (1-p)^2. \tag{3.26}$$

Ενδιαφερόμαστε για την εύρεση της πιθανότητας ο V_m να περιέχει m μόρια και για την περίπτωσή μας όπου n=2 να περιέχει m=2, 1 ή 0 με πιθανότητες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$P_2(2)$, $P_2(1)$ και $P_2(0)$, αντίστοιχα. Απο την απαρίθμηση των (i) - (iv) προκύπτει ότι:

$$P_2(2) = P_1 = p^2 \qquad (3.27)$$

αφού το γεγονός αυτό συμβαίνει μια μόνο φορά. Επίσης

$$P_2(1) = P_2 + P_3 = 2p(1-p), \qquad (3.28)$$

αφού στις περιπτώσεις (i) και (ii) υπάρχει ένα μόριο στον όγκο V_m και

$$P_2(0) = P_4 = (1-p)^2. \qquad (3.29)$$

Η $P_n(m)$ για m=2,1,0 και n=2 μας δίνει την πιθανότητα ο όγκος V_m να περιέχει m μόρια.

Εξετάζουμε στη συνέχεια την περίπτωση που υπάρχουν 3 μόρια (n=3) που τους δίνονται οι αριθμοί 1, 2 και 3. Από τις αντίστοιχες δυνατές κατανομές των μορίων υπολογίζουμε τις πιθανότητες $P_3(m)$, m=3, 2, 1 και 0 που μαζί με τα αντίστοιχα γεγονότα φαίνονται στον πίνακα:

n=3	μορια στον V_m	αριθμος μοριων στον V_m	πιθαν. p_i	$P_3(m)$
1	1,2,3	3	p^3	$P_3(3)=p^3$
2	1,2	2	$p^2(1-p)$	$P_3(2)=3p^2(1-p)$
3	1,3	2	>>	
4	2,3	2	>>	
5	1	1	$p(1-p)^2$	$P_3(1)=3p(1-p)^2$
6	2	1	>>	
7	3	1	>>	
8	—	0	$(1-p)^3$	$P_3(0)=(1-p)^3$

Ας γενικεύσουμε τώρα το πρόβλημα μας για οποιονδήποτε αριθμό n απο μόρια με σκοπό να δοθεί η έκφραση για την πιθανότητα $P_n(m)$ ώστε m απο τα n μόρια να ανήκουν στον όγκο V_m. Το πρόβλημα επιλύεται σε δύο στάδια:

(α) εύρεση της πιθανότητας m μόρια να ανήκουν στον V_m και n–m εκτός του V_m (δηλ. στον $V-V_m$). Η πιθανότητα αυτού του γεγονότος είναι: $p^m(1-p)^{n-m}$ (κοιτάξτε και τον πίνακα παραπάνω για n=3).

(β) Αλλά φυσικά πρέπει να αποφασίσουμε και στο ερώτημα ποιά m μόρια θα διαλέξουμε απο τα n για να τα βάλουμε στον V_m. Ο αριθμός των δυνατών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

τρόπων επιλογής των m μορίων απο τα n ισούται με τον αριθμό των δυνατών συνδυασμών των m μορίων απο τα n κάθε φορά και συμβολίζεται με C_m^n ενώ δίνεται απο την σχέση:

$$C_m^n = \binom{n}{m} = \frac{n!}{m!\,(n-m)!}. \qquad (3.30)$$

Επομένως αφού C_m^n είναι οι τρόποι να διαλέξουμε m μόρια μέσω της (β) και $p^m(1-p)^{n-m}$ είναι οι τρόποι να τα βάλουμε στον όγκο V_m μέσω της (α) ο πολλαπλασιασμός της (3.30) με την (3.31) οδηγεί στον γενικό τύπο

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!\,(n-m)!}\, p^m(1-p)^{n-m} \quad , \quad m=0,\ 1, 2, ..., n, \qquad (3.31)$$

της πιθανότητας ώστε m απο τα n μόρια να ανήκουν στον V_m (να ελεγθεί ο τύπος (3.31) για την περίπτωση που n=3).

Είναι όμως η $P_n(m)$ κανονικοποιημένη ώστε τα γεγονότα στα οποία m=0, 1, 2,...,n να φτάχνουν ένα πλήρες σύνολο με το άθροισμα των πιθανοτήτων να είναι μονάδα; Πράγματι οι $P_n(m)$ αθροίζονται ως προς m στην μονάδα αφού

$$\sum_{m=o}^{n} P_n(m) = \sum_{m=0}^{n} \frac{n!}{m!\,(n-m)!}\, p^m\,(1-p)^{n-m} = [\,(1-p) + p\,]^n = 1^n = 1, \qquad (3.32)$$

επειδή είναι οι συντελεστές του διωνυμικού αναπτύγματος που δίνει την ποστή δύναμη του αθροίσματος των δύο όρων p και 1−p. Λόγω της σχέσης της $P_n(m)$ με τον τύπο του διωνύμου η $P_n(m)$ (εξ. 3.31) ονομάζεται διωνυμική κατανομή πιθανότητας.

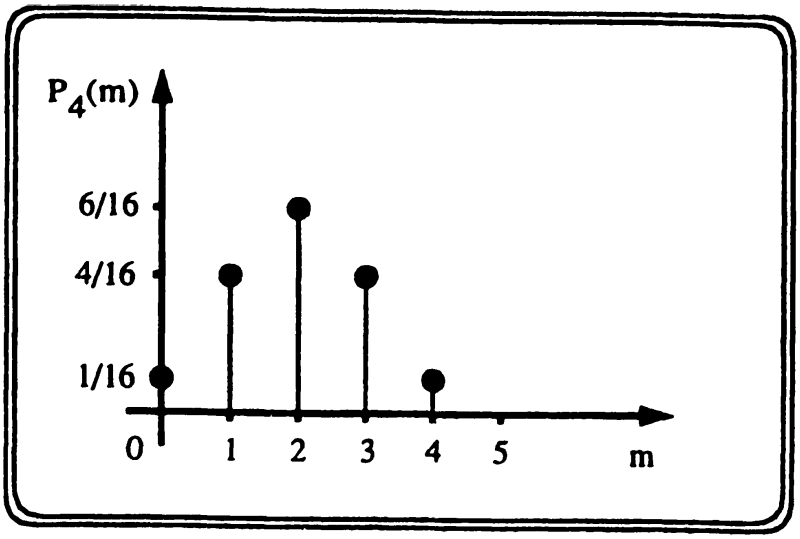
Παράδειγμα: Ποιά είναι η πιθανότητα σε 100 ρίψεις ενός νομίσματος να έλθει 100 φορές Κ; Απο τον τύπο (3.31) εκτιμάται ως $P_{100}(100) = 2^{-100}$.

Ποιά είναι η πιθανότητα σε 100 ριψεις ενός ζαριού να έλθει 30 φορές το 6; Η απάντηση είναι $P_{100}(30) = \frac{100!}{30!\ 70!} \left(\frac{1}{6}\right)^{30} \left(\frac{5}{6}\right)^{70}$.

3.3.2 Μέση τιμή

Ας μελετήσουμε ένα παράδειγμα κατανομής των μορίων σε ένα δοχείο που χωρίζεται (έστω νοητικά!) σε δύο ίσα τμήματα(=V/2). Στο σχ.3.4 φαίνονται γραφικά τα αποτελέσματα με εφαρμογή της διωνυμικής κατανομής για n=4.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχ.3.4. Η διωνυμική κατανομή $P_n(m)$ για n=4 απο την (3.31).

Παρατηρείστε ότι το γεγονός που έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα συμβαίνει για m=2 (λογικό αποτέλεσμα θα πείτε αφού το μισό δοχείο θα περιέχει κατά μέσο όρο τον μισό ολικό αριθμό μορίων). Παρατηρείστε όμως πως η πιθανότητα να μην βρεθεί ούτε ένα μόριο (m=0) στο ένα μισό του όγκου είναι πολύ πιο απίθανη (6 φορές λιγότερο πιθανή).

Η μέση τιμή του αριθμού των μορίων στον όγκο V_m είναι <m> και υπολογίζεται για την διωνυμική κατανομή απο το άθροισμα

$$<m> = \sum_{m=o}^{n} m\, P_n(m) = \sum_{m=0}^{n} m \frac{n!}{m!\,(n-m)!}\, p^m\,(1-p)^{n-m}. \qquad (3.33)$$

Παρατηρούμε πως ο πρώτος όρος του αθροίσματος (για m=0) φεύγει αφού παίρνει την τιμή 0 και επιπλέον αφού $m!=1\cdot2\cdot3\cdots(m-1)\cdot m$ έχουμε

$$<m> = \sum_{m=1}^{n} m\, P_n(m) = \sum_{m=1}^{n} \frac{n!}{(m-1)!\,(n-m)!}\, p^m\,(1-p)^{n-m}, \qquad (3.34)$$

ενώ αν κάνουμε την αλλαγή στο k=m−1 τότε

$$<m> = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{n!}{k!\,(n-1-k)!}\, p\, p^k\,(1-p)^{n-1-k}$$

$$= n\,p \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{k!\,(n-1-k)!}\, p^k\,(1-p)^{n-1-k} = n\,p, \qquad (3.35)$$

αφού το τελευταίο άθροισμα ως προς k είναι μονάδα όπως και στην (3.32). Το αποτέλεσμα για την μέση τιμή <m>=np μας λέει ότι ο μέσος αριθμός των

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μορίων στον όγκο V_m είναι ο ολικός αριθμός των μορίων n επι την πιθανότητα ενός απο αυτά να είναι στον V_m ($p=\frac{V_m}{V}$).

Άσκηση: Να οδηγηθείτε στο ίδιο αποτέλεσμα $\langle m\rangle=np$ για τη μέση τιμή παραγωγίζοντας την σχέση κανονικοποίησης $\sum_{m=o}^{n} P_n(m)=1$ ως προς p.

3.3.3 Διασπορά

Για την διασπορά σ_m^2 μπορεί να γίνει ο αντίστοιχος υπολογισμός που έγινε παραπάνω για την μέση τιμή αλλά τώρα είναι αρκετά πιό δύσκολος. Μπορούμε όμως να στηριχθούμε σε ορισμένες ιδιότητες γραμμικότητας της μέσης τιμής π.χ. $\langle f_1+f_2\rangle=\langle f_1\rangle+\langle f_2\rangle$ κ.λ.π. ώστε ο υπολογισμός να γίνει ευκολώτερα. Δεχόμαστε, λοιπόν, για κάθε μόριο μια τυχαία μεταβλητή m η οποία παίρνει μία απο τις δύο τιμές:

m=1, όταν το μόριο ανήκει στον V_m και

m=0, όταν δεν ανήκει στον V_m.

Επομένως για καθένα μόριο (n=1) υπολογίζουμε τις μέσες τιμές

$$\langle m\rangle = 1\cdot p + 0\cdot(1-p) = p \qquad (3.36)$$

και

$$\langle m^2\rangle = 1^2\cdot p + 0^2\cdot(1-p) = p\,(1-p), \qquad (3.37)$$

ώστε η διασπορά για το ένα μόριο (n=1) θα είναι

$$\sigma_m^2 = \langle m^2\rangle - \langle m\rangle^2 = p\,(1-p). \qquad (3.38)$$

Η μέση τιμή $\langle m\rangle$ και η διασπορά σ_m^2 για τον ολικό αριθμό των σωματίων n δίνεται απο το άθροισμα των αντίστοιχων τιμών για την κάθε μια μεταβλητή εφ' όσον αυτές είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους (να αποδειχθεί, αφού πριν δείξετε ότι ισχύει $\langle x_1 x_2 x_3\rangle=\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle\langle x_3\rangle$, όταν οι τυχαίες μεταβλητές x_1, x_2, και x_3 είναι ανεξάρτητες. Επίσης μελετείστε το Κεφ. 3.5. και τις ασκήσεις στο τέλος). Η μέση τιμή και η διασπορά των n μορίων είναι n φορές αυτή των (3.36) και (3.38)

$$\langle m\rangle = n\,p \qquad (3.39)$$

και

$$\sigma_m^2 = n\,p\,(1-p). \qquad (3.40)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παρατηρείστε ότι $\frac{\sigma_m}{<m>} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{n}}$, που αποτελεί μια νέα επιβεβαίωση της (3.17).

Άρα, η διωνυμική κατανομή δίνει την πιθανότητα $P_n(m)$ ώστε σε μια σειρά απο n ανεξάρτητα πειράματα (επαναλήψεις) m απο αυτά να δίνουν το επιθυμητό αποτέλεσμα και n−m όχι, όταν στο ένα πείραμα (μία επανάληψη) η πιθανότητα να είναι ευνοικό το αποτέλεσμα είναι γνωστή και ίση με p. Προσπαθείστε να επινοήσετε μερικά παραδείγματα εφαρμογής της διωνυμικής κατανομής απο την δική σας εμπειρία.

Άσκηση: Να οδηγηθείτε στο αποτέλεσμα $<m^2>=(np)^2+np(1-p)$ και επομένως στην σχέση $\sigma_m^2= np(1-p)$ παραγωγίζοντας την σχέση κανονικοποίησης $\sum_{m=o}^{n} P_n(m)=1$ δύο φορές ως προς p.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

Πριν κλείσει το κεφάλαιο για την διωνυμική κατανομή υπενθυμίζουμε πάλι ορισμό της που καθορίζει και την περιοχή εφαρμογής της: "Αν ένα σωμάτιο παρουσιάζει ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό, π.χ. η ταχύτητα του είναι απο 50 μέχρι 100m/s, ή να ανήκει στο αριστερό τμήμα του δοχείου όγκου V_m, κ.λ.π., η διωνυμική κατανομή $P_n(m)$, m=n, n−1, . . ., 1 , 0 ορίζει την πιθανότητα ώστε m απο n σωμάτια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους να έχουν το ίδιο χαρακτηριστικό". Αυτό προκύπτει επειδή τα γεγονότα για το κάθε σωμάτιο είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους και συμβαίνουν με την ίδια πιθανότητα p. Παρατηρούμε λοιπόν την γενικότητα της διωνυμικής κατανομής σε εφαρμογές ενώ για να πεισθείτε σκεφτείτε πως παραπάνω χρησιμοποιήθηκε μόνο η πιθανότητα p ώστε ένα μόριο να έχει μια συγκεκριμένη ιδιότητα (π.χ να ανήκει στον όγκο V_m) και τίποτα άλλο.

3. 4 Οι Κατανομές Poisson και Gauss

Θα δείξουμε πως η διωνυμική κατανομή είναι δυνατόν να απλοποιηθεί όταν δεχθούμε συγκεκριμένα όρια και να οδηγήσει σε δύο ακόμη βασικές κατανομές: την κατανομή του Poisson (διακριτή) και την κατανομή του Gauss

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(συνεχής). Αλλά πρώτα θα πρέπει να συνειδητοποιήσουμε ένα πρόβλημα που αφορά την διωνυμική κατανομή πιο συγκεκριμένα τον υπολογισμό παραγοντικών μεγάλων αριθμών.

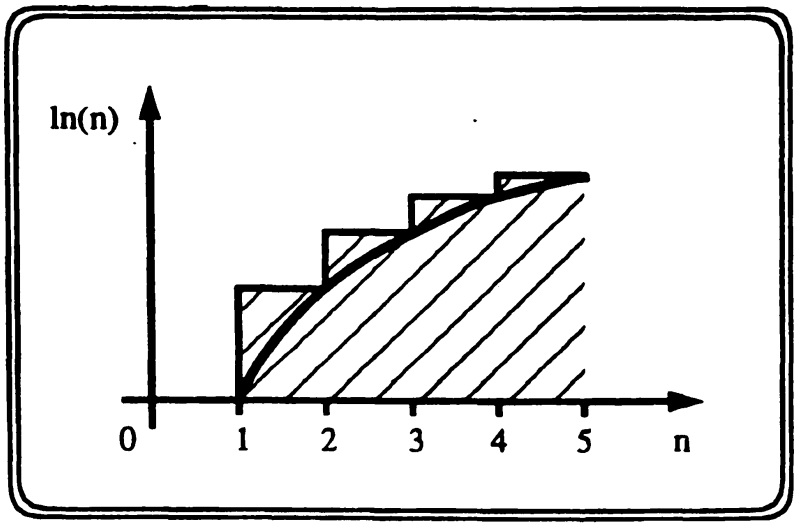
3.4.1 Τύπος του Stirling

Προσέξτε ότι ο υπολογισμός των παραγοντικών, π.χ. του 20! είναι ένας δεκαεννεαψήφιος αριθμός(!), ήδη πολύ δύσκολος για σχετικά μικρούς αριθμούς φανταστείτε τις δυσκολίες που αντιμετωπίζουμε για να υπολογισθεί ο αριθμός $10^{28}!$. Ο αριθμός αυτός μας χρειάζεται όταν θελήσουμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα ο αντίστοιχος αριθμός μορίων ενός αερίου να καταλάβει έναν συγκεκριμένο όγκο. Χρειαζόμαστε λοιπόν ένα τρόπο για τον (έστω προσεγγιστικό) υπολογισμό των παραγοντικών μεγάλων αριθμών που δίνεται απο τον "τύπο του Stirling".

Εκμεταλευόμενοι την προσθετική ιδιότητα του λογαρίθμου ενός γινομένου είναι ευκολώτερο να επιδιώξουμε τον υπολογισμό της ποσότητας

$$S = \ln N! = \ln[1\cdot 2\cdots(n-1)\cdot N] = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln N = \sum_{n=1}^{N} \ln n\,, \qquad (3.41)$$

της οποίας οι τιμές έχουν αποτυπωθεί στο σχ.3.5.



Σχ. 3.5. Χρήσιμη γραφική παράσταση του lnn για τον υπολογισμό της σχέσης του Stirling.

Το άθροισμα που μας ενδιαφέρει δίνεται απο τη γραμμοσκιασμένη επιφάνεια του σχήματος 3.5 γιατί το εμβαδόν του κάθε βήματος είναι το πλάτος (ίσον με 1) επί το ύψος που ισούται με lnn. Επομένως το S είναι το άθροισμα των εμβαδών για όλα τα βήματα. Μια εκτίμηση της επιφάνειας δίνεται απο την σχέση y=lnx, όπου x είναι η συνεχής μεταβλητή στον οριζόντιο άξονα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(διακεκομμένη γραμμή) και το εμβαδόν S' αυτής της επιφάνειας δίνει μια πρώτη προσέγγιση για το S :

$$S' = \int_1^N \ln x\, dx = x\ln x\Big|_1^N - \int_1^N x\,\frac{1}{x}\,dx = N\ln N - (N-1) \qquad (3.42)$$

Παρατηρούμε ότι S'<S, ενώ μια καλύτερη προσέγγιση θα επιτευχθεί αν προσθέσουμε και τά τριγωνάκια που υπάρχουν ανάμεσα απο τα βήματα και την διακεκομμένη γραμμή. Το ύψος τους είναι η διαφορά ln(n+1) – lnn ενώ η βάση τους 1. Άρα το εμβαδόν της αντίστοιχης ειφάνειας για το n–οστό τριγωνάκι είναι $\frac{1}{2}$ (ln(n+1)–lnn). Η άθροιση για όλα τα τριγωνάκια (n=1, 2, ..., N) δίνει

$$\frac{1}{2}\ln 2 + \frac{1}{2}(\ln 3-\ln 2) + \frac{1}{2}(\ln 4-\ln 3) + \ldots + \frac{1}{2}(\ln N-\ln(N-1)) = \frac{1}{2}\ln N. \qquad (3.43)$$

Επομένως προσεγγιστικά ισχύει

$$S \approx S' + \frac{1}{2}\ln N = N\ln N - (N-1) + \frac{1}{2}\ln N \qquad (3.44)$$

και αφού S=lnN! έχουμε N!=e^S άρα

$$N! \approx N^N e^{-N} e\sqrt{N}. \qquad (3.45)$$

Μια ακριβέστερη προσέγγιση είναι η

$$N! \approx N^N e^{-N}\sqrt{2\pi}\sqrt{N}, \qquad (3.46)$$

όπου το e(=2.718) της (3.45) έχει αντικατασταθεί απο το $\sqrt{2\pi}$ (=2.506...).

Παράδειγμα1: Παρατηρήστε ότι για N=4 η ακριβής τιμή είναι 4!=24 ενώ ο τύπος του Stirling δίνει προσεγγιστικά 23.7. Για N=6 έχουμε 6!=720 και η προσέγγιση είναι 716, δηλαδή το λάθος που κάνουμε χρησιμοποιώντας τον προσεγγιστικό τύπο του Stirling, ακόμη και για τόσο μικρό N, είναι μικρότερο απο1%. Φυσικά το σχετικό λάθος μειώνεται κι άλλο όταν αυξάνει ο N.

Παράδειγμα2: Χρησιμοποιείστε έναν υπολογιστή τσέπης, που να έχει την ένδειξη N!, για να υπολογίσετε το επι τοις 100 λάθος στην χρήση της προσέγγισης του Stirling (3.45) ή (3.46) για N=20, 40, 60 και 80.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.4.2 Κατανομή Poisson

Εφοδιασμένοι με τον τύπο του Stirling μπορούμε να υπολογίσουμε τις πιθανότητες απο την διωνυμική κατανομή σε συστήματα πολύ μεγάλου n. Θα επιχειρήσουμε, έτσι, απλοποίηση της διωνυμικής κατανομής ώστε αυτή να γίνει πιο εύχρηστη σε υπολογισμούς. Η πρώτη περίπτωση που θα μας απασχολήσει είναι αυτή που ο n είναι πολύ μεγάλος ενώ οι τιμές του m πολύ μικρές σε σχέση με το n. Η ισοδύναμα έχουμε μεγάλο αριθμό επαναλήψεων n ($\to\infty$) και μικρή πιθανότητα $p=\frac{V_m}{V}$ ($\to 0$) να έχουμε ευνοικό αποτέλεσμα σε μια επανάληψη και πεπερασμένο το γινόμενο p n=<m>. Η ακριβής τιμή της πιθανότητας τότε απο την διωνυμική κατανομή είναι:

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!\,(n-m)!}\left(\frac{V_m}{V}\right)^m\left(1-\frac{V_m}{V}\right)^{n-m} \quad , \quad m=0,\ 1, 2, ..., n, \quad (3.47)$$

για όγκο V που ένα τμήμα του αποτελεί τον V_m. Αν αντικαταστήσουμε τα παραγοντικά απο τον τύπο του Stirling έχουμε

$$P_n(m) = \frac{n^n\, e^{-n}\sqrt{n}\sqrt{2\pi}}{m!\,(n-m)^{n-m}\, e^{-(n-m)}\sqrt{n-m}\sqrt{2\pi}}\left(\frac{V_m}{V}\right)^m\left(1-\frac{V_m}{V}\right)^{n-m} \quad (3.48)$$

και πολλαπλασιάζοντας επι n^{-m} αριθμητή και παρονομαστή

$$P_n(m) = \frac{n^m}{m!\,\left(1-\frac{m}{n}\right)^{n-m}\, e^m\sqrt{1-\frac{m}{n}}}\left(\frac{V_m}{V}\right)^m\left(1-\frac{V_m}{V}\right)^{n-m}. \quad (3.49)$$

Στο όριο $n\to\infty$ ισχύει ότι $(1-m/n)^{n-m}\approx 1-m(n-m)/n = 1-m-m^2/n \approx 1-m \approx e^{-m}$ επειδή και ο λόγος m^2/n είναι πολύ μικρός όταν $m<<\sqrt{n}$. (Κάντε το παράδειγμα για m=0.1n για να δείτε άν ισχύει αυτή η προσέγγιση). Άρα για $m<<\sqrt{n}$

$$\left(1-\frac{m}{n}\right)^{n-m} \approx e^{-m}, \quad (3.50)$$

ενώ επίσης στο ίδιο όριο

$$\left(1-\frac{m}{n}\right)^{1/2} \approx 1. \quad (3.51)$$

Στον όρο

$$\left(1-\frac{V_m}{V}\right)^{n-m} = \frac{\left(1-\frac{V_m}{V}\right)^n}{\left(1-\frac{m}{V}\right)^m} \quad (3.52)$$

ο παρονομαστής είναι πάλι περίπου μονάδα, αφού $p=\frac{V_m}{V}\to 0$, ενώ ο αριθμητής είναι δυνατόν να γραφτεί ως

$$(1-\frac{V_m}{V})^n = (1-\frac{nV_m}{nV})^n = (1-\frac{<m>}{n})^n , \qquad (3.53)$$

γιατί $<m>=n\,V_m/V = n\,p$ είναι ο μέσος αριθμός μορίων στον όγκο V_m (σχέση 3.35) και για $n\to\infty$ ισχύει

$$(1-\frac{<m>}{n})^n \approx e^{-m}. \qquad (3.54)$$

Απο τα παραπάνω (εξ. 3.50-54) η διωνυμική κατανομή $P_n(m)$ παίρνει την μορφή

$$P_n(m) \approx \frac{n^m(\frac{V_m}{V})^m e^{-<m>}}{m!\, e^{-m}\, e^{m}} = \frac{(\frac{n\,V_m}{V})^m e^{-<m>}}{m!} \qquad (3.55)$$

και λαμβάνεται η κατανομή του Poisson

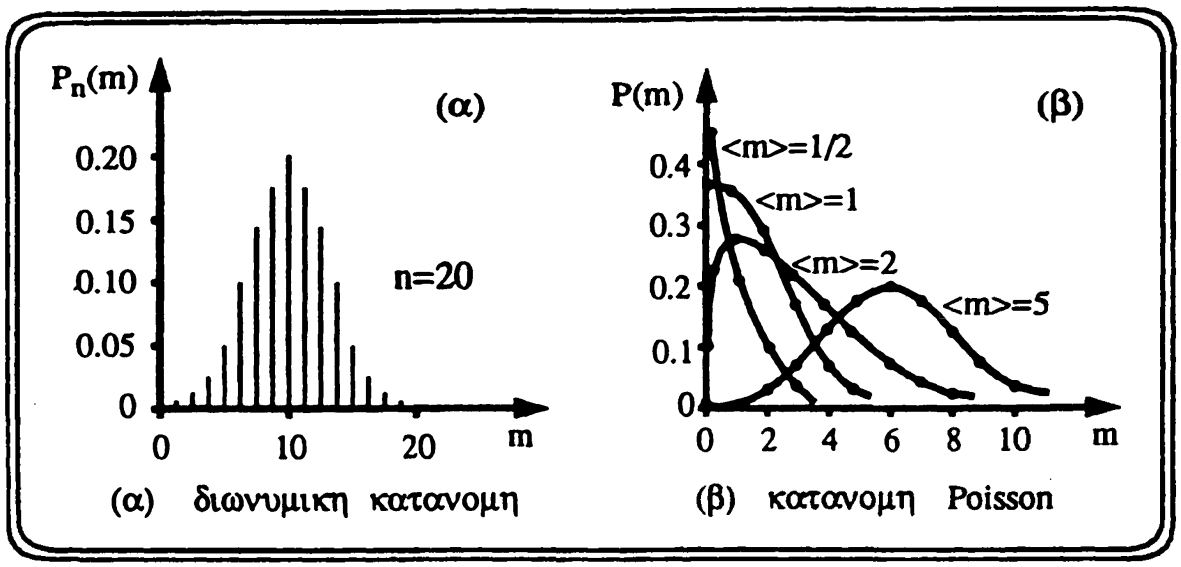
$$P(m) = \frac{\lambda^m e^{-\lambda}}{m!}, \quad m=0,\ 1, 2, \ldots \text{ με } <m>=\lambda. \qquad (3.56)$$

Η κατανομή Poisson (εξ. 3.56) είναι γνωστή και ως "ο νόμος των σπάνιων γεγονότων"*. Δίνει την πιθανότητα m ευνοικών αποτελεσμάτων, με μέση τιμή του m το λ, στον πολύ μεγάλο αριθμό επαναλήψεων n όταν η πιθανότητα επιτυχίας p σε μία επανάληψη είναι πολύ μικρή. Στην περίπτωση του συστήματος των μορίων δίνει την πιθανότητα ώστε m μόρια να ανήκουν στον όγκο V_m όταν η μέση τιμή του αριθμού των μορίων στον ίδιο όγκο είναι $\lambda=<m>=n.p$, ενώ ο αριθμός m^2 πολύ μικρότερος του ολικού αριθμού των μορίων n. Δείξαμε πως η κατανομή του Poisson προκύπτει απο την διωνυμική κατανομή στα όρια $n\to\infty$, $p = <m>/n = V_m/V\to 0$ και με χρήση της αυστηρότερης προυπόθεσης $m<<\sqrt{n}$. Τα βασικά στατιστικά μεγέθη της κατανομής Poisson υπολογίζονται απο την γεννήτρια συνάρτηση

$$G(s)=\sum_m P(m)\, s^m = e^{-\lambda(1-s)}, \text{ π.χ. } <m>= G'(s)\Big|_{s=1} = \lambda . \qquad (3.57)$$

* Ο ίδιος ο Poisson διερεύνησε την κανονικότητα που παρουσίαζαν τα σπάνια γεγονότα "θανάτων στρατιωτών απο κλωτσιές αλόγων(!)".

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχ. 3.6. (α)Διωνυμική και (β) Poisson.

Παράδειγμα 1: Η κατανομή Poisson ισχύει στην περίπτωση ενός δοχείου που περιέχει N μόρια (π.χ. $N=10^9$) όταν ο όγκος V_m είναι τόσο μικρός σε σχέση με τον όγκο του δοχείου V ώστε $p=V_m/V<<1$. Η μέση τιμή του αριθμού των μορίων στον όγκο V_m είναι $<m> = N p$. (Όταν $<m>=2$ εκτιμήστε πόσο μικρή είναι η πιθανότητα $p=<m>/N$) για m=0, 1, 2, 3, ...Επομένως η πιθανότητα ώστε m μόρια να ανήκουν στον πολύ μικρό όγκο V_m δίνεται απο την κατανομή του Poisson (3.56).

Παράδειγμα 2: Έστω ότι η περίπτωση κατασκευής ενός ελαττωματικού αντικειμένου απο μια βιομηχανία έχει την πολύ μικρή πιθανότητα p. Σε ένα μεγάλο αριθμό από αντικείμενα (n) η πιθανότητα να είναι m απο αυτά ελαττωματικά δίνεται πάλι απο την Poisson με $\lambda=np$.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

Η κατανομή του Poisson είναι μια πολύ ικανοποιητική προσέγγιση της διωνυμικής κατανομής όταν ο n είναι πολύ μεγάλος αριθμός ($n>>1$), η πιθανότητα p πολύ μικρή ($p<<1$) αλλά με την μέση τιμή $<m>=np$ μικρού έως

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μετρίου μεγέθους. Μπορούμε επίσης να θεωρήσουμε πως μας δίνει την πιθανότητα P(m) για ακριβώς m επιτυχίες σε κάποιο ιδανικό πείραμα όταν η μέση τιμή είναι σταθερή (<m>=λ), ενώ έχει μέση τιμή την <m>=λ και διασπορά σ^2 επίσης ίση με σ^2=<m>=λ. Αν και κάπως περιορισμένες οι εφαρμογές της κατανομής Poisson στην φυσική είναι αρκετές.

3.4.3 Κανονική κατανομή (Gauss)

Άν ο αριθμός n είναι πολύ μεγάλος αλλά και οι τιμές των m, n−m είναι επίσης μεγάλες, δηλ. όταν η <m>=np είναι μεγάλος αριθμός όχι όμως πολύ κοντά στον n, η διωνυμική κατανομή προσεγγίζεται απο την πιο συνηθισμένη κατανομή της φύσης, γνωστή και ως κατανομή του Gauss. Η κατανομή του Gauss προκύπτει απο την διωνυμική κατανομή αρκεί οι <m> και n − <m> να είναι αριθμοί μεγαλύτεροι του 3 (!). Στο όριο αυτό των μεγάλων m και n μπορούμε πάλι να χρησιμοποιήσουμε τον τύπο του Stirling και να μεγιστοποιήσουμε την P(m) μέσω του lnP(m). Προσεγγιστικά έχουμε

$$\ln P(m) \approx n \ln n - m \ln m - (n-m) \ln(n-m) + m \ln p + (n-m)\ln(1-p), \quad (3.58)$$

επομένως η τιμή m* του m που μεγιστοποιεί την P(m) δίνεται απο την σχέση

$$\left.\frac{d\ln P(m)}{dm}\right|_{m=m^*} = 0. \quad (3.59)$$

Αλλά

$$\left.\frac{d\ln P(m)}{dm}\right|_{m=m^*} = -\ln\frac{m^*}{n-m^*} + \ln\frac{p}{1-p} = 0, \quad (3.60)$$

άρα

$$m^* = n\,p = \langle m \rangle. \quad (3.61)$$

Αν αναπτύξουμε την συνάρτηση lnP(m) γύρω απο την μέση τιμή m* έχουμε

$$\ln P(m) = \ln P(m^*) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2 \ln P(m)}{dm^2}\right|_{m=m^*} (m-m^*)^2 + \ldots$$

$$= \ln P(m^*) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{m^*} + \frac{1}{n-m^*}\right)(m-m^*)^2 + \ldots \quad . \quad (3.62)$$

Οι όροι μεγαλύτερης τάξης (k) στο ανάπτυγμα είναι ανάλογοι του $(m-m^*)^k \cdot O(n^{-k+1})$, με το O να δηλώνει τάξη μεγέθους, ώστε μπορεί να αγνοηθούν στην περιοχή όπου το m−m* είναι της τάξης $O(n^{1/2})$. Επομένως σε αυτή την περιοχή (δηλ. όταν ο m είναι κοντά στην m*=<m>) ισχύει

$$P(m) \propto \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}\,(m-m^*)^2\right], \quad (3.63)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

με την παράμετρο σ^2 να μετράει την διασπορά του m

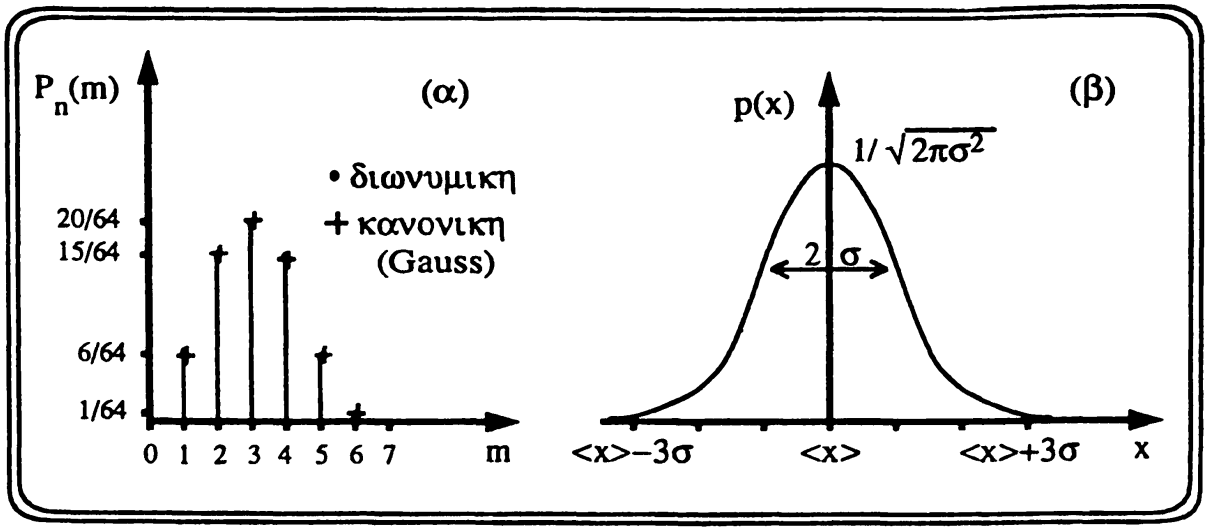
$$\sigma^2 = \frac{m^*(n-m^*)}{n} = np(1-p), \qquad (3.64)$$

και

$$<m> = m^* = n\,p. \qquad (3.65)$$

Τα <m> και σ^2 παραμένουν όπως στην διωνυμική κατανομή.

Στο Σχ. 3.7 συγκρίνουμε τις κατανομές του Gauss και της διωνυμικής για n=6 και p=1/2 (δηλ. $V_m=V/2$) όπου $<m>=np=3$ και $\sigma^2=np(1-p)=1.5$. Παρατηρούμε ότι οι σταυροί (κανονική κατανομή) δεν διαφέρουν πολύ απο τους κύκλους (διωνυμική) αν και ο $<m>=n-<m>=3$ είναι αρκετά μικρός αριθμός. Επομένως μπορείτε να φανταστείτε πόσο καλή προσέγγιση θα έχουμε όταν οι αριθμοί <m> και n − <m> είναι πιο μεγάλοι.



Σχ. 3.7.(α) Σύγκριση της διωνυμικής κατανομής με την Gauss και (β) η κατανομή Gauss.

Μετά την κανονικοποίηση (Παράρτημα Α) η κατανομή του Gauss αποκτά την γενική μορφή

$$P(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(m-<m>)^2}{2\sigma^2}\right], \qquad (3.66)$$

και εφαρμόζεται όταν ο αριθμός των μορίων στον όγκο V_m είναι πολύ μεγάλος. Στις πρακτικές εφαρμογές δεν μας ενδιαφέρει προφανώς η ακριβής τιμή της πιθανότητας m μόρια να ανήκουν στον όγκο V_m αλλά περιοριζόμαστε συνήθως στην τιμή της πιθανότητας ώστε ο αριθμός των μορίων στον όγκο V_m να είναι από m μέχρι και m+δm. Αφού ο αριθμός n είναι ήδη πολύ μεγάλος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

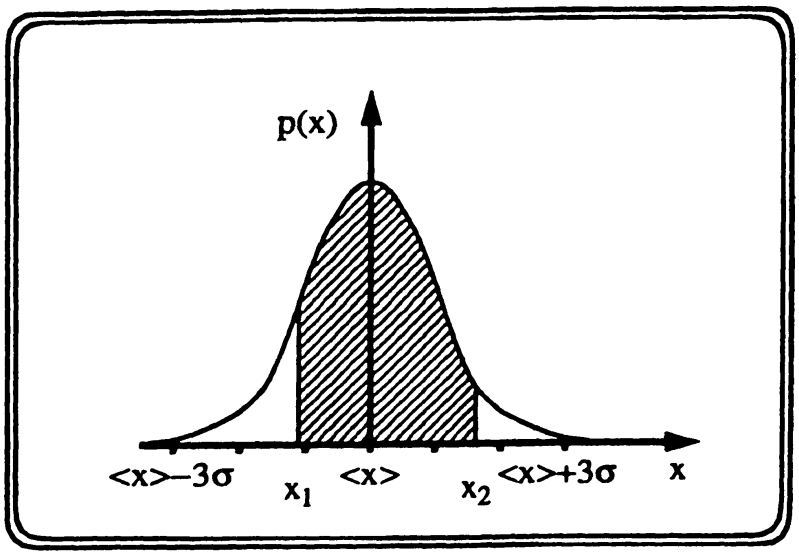
όταν ο δm είναι αρκετά μικρός η μεταβλητή m μπορεί να αντικατασταθεί απο την συνεχή μεταβλητή x, ώστε οριακά απο την (3.66) παίρνουμε την πιθανότητα

$$dP(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp[-\frac{(x-<x>)^2}{2\sigma^2}]dx, \qquad (3.67)$$

ώστε οι τιμές της τυχαίας μεταβλητής x να είναι στο διάστημα απο x μέχρι x+dx. Προφανώς η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας p(x) είναι η παράγωγος ως προς x της συνάρτησης κατανομής P(x) ώστε

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp[-\frac{(x-<x>)^2}{2\sigma^2}], \qquad (3.68)$$

όπου <x> είναι η μέση τιμή και σ^2 η διασπορά της τυχαίας μεταβλητής x.



Σχ. 3.8. Η $P_{x_1 \le x \le x_2}$ δίνεται απο το εμβαδόν της γραμμοσκιασμένης καμπύλης.

Η πιθανότητα ώστε η x να παίρνει τιμές σε μια ορισμένη περιοχή x_1 μέχρι x_2 υπολογίζεται απο την σχέση

$$P_{x_1 \le x \le x_2} = P(x_2) - P(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} dP(x) = \int_{x_1}^{x_2} p(x)dx, \qquad (3.69)$$

όπου P(x) και p(x) είναι η συνάρτηση κατανομής και πυκνότητας πιθανότητας, αντίστοιχα. Για τα όρια που εκτείνονται οι τιμές του x, παρ' όλο που έχουμε δει πως πολύ μικρές και πολύ μεγάλες τιμές του m είχαν ασήμαντη πιθανότητα να συμβούν, τα παίρνουμε χωρίς περιορισμό να είναι $-\infty$ και $+\infty$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αντίστοιχα. Η πιθανότητα η τυχαία μεταβλητή x να παίρνει τιμές στο διάστημα (x_1,x_2) μπορεί επομένως να υπολογισθεί και απο τον τύπο

$$P(x_1 \le x \le x_2) = \Phi\left(\frac{x_2 - \langle x \rangle}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{x_1 - \langle x \rangle}{\sigma}\right), \qquad (3.70)$$

όπου

$$\Phi(x) = (1/\sqrt{2\pi}) \int_0^x e^{-t^2/2} dt \qquad (3.71)$$

είναι η συνάρτηση Laplace.

Άσκηση 1: Να αποδειχθεί η ισχυρότητα της πρότασης (3.70).

Άσκηση 2: Να δειχθεί ότι οι άρτιες στατιστικές ροπές της κανονικής κατανομής μηδενικής μέσης τιμής και διασποράς μονάδα είναι $\langle x^{2n} \rangle = 1.3.5.....(2n-1) = (2n-1)!!$ ενώ οι περιττές $\langle x^{2n+1} \rangle$ είναι μηδέν.

Άσκηση 3: Να δειχθεί γενικότερα ότι για τις άρτιες κεντρικές στατιστικές ροπές της κανονικής κατανομής ισχύει πως $m_{2n} = \langle (x - \langle x \rangle)^{2n} \rangle = \frac{(2n)!\sigma^{2n}}{n!2^n}$, ενώ για τις περιττές $m_{2n+1} = 0$.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

Πρίν κλείσουμε το κεφάλαιο για τις δύο αυτές βασικές κατανομές, την διακριτή κατανομή Poisson και την συνεχή Gauss, θα προσθέσουμε ότι η Gauss περιγράφει την συμπεριφορά πάρα πολλών τυχαίων μεταβλητών με αποτέλεσμα να ισχύει σε πάρα πολλές περιπτώσεις. Αυτό είναι συνέπεια των θεωρημάτων που θα δούμε στο Κεφ. 3.5.

3. 5 Νόμος των μεγάλων αριθμών - θεώρημα κεντρικού ορίου

Αν σε μία επανάληψη η πιθανότητα να έχουμε ευνοικό αποτέλεσμα είναι p και να μην έχουμε είναι q=1−p η πιθανότητα να έχουμε m ευνοικά αποτελέσματα σε n επαναλήψεις δίνεται, προφανώς, απο την διωνυμική κατανομή $P_n(m)$. Επομένως η αντίστοιχη συχνότητα εμφάνισης των ευνοικών αποτελεσμάτων είναι f=m/n. Ο νόμος των μεγάλων αριθμών αφορά την συχνότητα εμφάνισης f και μας υπαγορεύει πως για ένα μεγάλο αριθμό

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

επαναλήψεων n η f θα υπακούει στην κανονική κατανομή, δηλ. στο όριο $n\to\infty$ η p(f) είναι η Gauss.

Η μέση τιμή της f είναι

$$<f> = \frac{<m>}{n} = \frac{np}{n} = p, \qquad (3.72)$$

με διασπορά την

$$\sigma_f^2 = <(\Delta f)^2> = \frac{<(\Delta m)^2>}{n^2} = \frac{np(1-p)}{n^2} = \frac{p(1-p)}{n}, \qquad (3.73)$$

ενώ η τυπική απόκλιση είναι

$$\sigma_f = \sqrt{<(\Delta f)^2>} = \sqrt{\frac{p(1-p)}{n}}. \qquad (3.74)$$

Ο κανόνας των τριών σ: Η πιθανότητα ώστε η συχνότητα εμφάνισης f να κυμαίνεται απο $<f> - \sigma_f$ μέχρι $<f> + \sigma_f$ είναι $2\Phi(1)=0.683$ ή 68.3%. Μπορεί επίσης να υπολογιστεί πως η πιθανότητα ώστε η συχνότητα εμφάνισης f να είναι στο διάστημα $[<f>-2.\sigma_f,<f>+2.\sigma_f]$ είναι $2\Phi(2)=0.95$ ή 95% ενώ για να κυμαίνεται στο διάστημα $[<f>-3.\sigma_f,<f>+3.\sigma_f]$ είναι $2\Phi(3)=0.997$ ή 99.7%, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά εξάγονται με την βοήθεια του τύπου (3.70), με την προυπόθεση βέβαια ότι ισχύει ο νόμος των μεγάλων αριθμών και η p(f) είναι η κατανομή Gauss. Βλέπουμε ότι με πιθανότητα 99.7% οι τιμές της f κυμαίνονται $\pm 3\sigma_f$ γύρω απο την μέση τιμή $<f>$. Επειδή για πρακτικούς σκοπούς η πιθανότητα 0.997 είναι περίπου μονάδα προκύπτει το συμπέρασμα πως οι τιμές της τυχαίας μεταβλητής f θα είναι σχεδόν με βεβαιότητα πάντα στο διάστημα μεταξύ $3\sigma_f$ αριστερά απο την μέση τιμή και $3\sigma_f$ δεξιά. Αυτός είναι ο γνωστός κανόνας των τριών σίγμα. Στο Σχ. 3.8 φαίνεται ότι η πιθανότητα που δίνεται απο το εμβαδόν κάτω απο την καμπύλη, εξαντλείται στα όρια $<f>\pm 3\sigma_f$.

Παράδειγμα 1: Στην περίπτωση n=100 ρίψεων ενός νομίσματος απο τις εξ. (3.72) και (3.74) η μέση συχνότητα εμφάνισης της Κ είναι $<f>=0.5$ και η τυπική απόκλιση $\sigma_f = 0.05$, αντίστοιχα. Άρα με πιθανότητα 95% η f κυμαίνεται στο διάστημα συχνοτήτων [0.4,0.6] και με πιθανότητα 99.7% στο διάστημα [0.35,0.65]. Επομένως θα ήταν εξαιρετικά απίθανη η εμφάνιση μιας συχνότητας π.χ. f=0.7, δηλ.70 Κ στις 100 ρίψεις.

Παράδειγμα 2: Όπως και στο παράδειγμα 1 αλλά για n=10000. Η μέση συχνότητα είναι πάλι $<f>=0.5$ αλλά η τυπική απόκλιση είναι τώρα $\sigma_f = 0.005$. Έτσι με πιθανότητα 95% η f κυμαίνεται στο διάστημα [0.49,0.51] ενώ με

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

99.7% στο διάστημα [0.485,0.515]. Η εμφάνιση ακόμη και της τιμής f=0.4 μπορεί σχεδόν να αποκλεισθεί και μία τέτοια τιμή θα μπορούσε να σημαίνει πως το νόμισμα είναι βαρύτερο απο την πλευρά Γ.

Το θεμελιώδους σημασίας θεώρημα της στατιστικής είναι γνωστό σαν το "θεώρημα του κεντρικού ορίου'" καθορίζει τις γενικές συνθήκες ώστε η οριακή κατανομή για ένα άθροισμα $X=X_1+X_2+\ldots+X_n$ απο πολλές (n) ανεξάρτητες τυχαίες μεταβλητές X_i, i=1,2,...,n, μέσης τιμής μ_i και διασποράς σ_i^2, είναι η κανονική κατανομή με μέση τιμή την $\mu=\mu_1+\mu_2+\ldots+\mu_n$ και διασπορά $\sigma^2=\sigma_1^2+\sigma_2^2+\ldots+\sigma_n^2$. Επομένως ένα άθροισμα απο πολλές ανεξάρτητες τυχαίες ποσότητες υπακούει πάντα στην κανονική κατανομή, ένα σημαντικό συμπέρασμα που έδωσε την απαραίτητη ώθηση για την είσοδο της μαθηματικής στατιστικής στην φυσική. Το γεγονός ότι όλες σχεδόν οι παρατηρήσιμες μακροσκοπικές μεταβλητές είναι ουσιαστικά άθροισμα μεγάλου αριθμού επιμέρους τυχαίων μεταβλητών (εν πολλοίς αγνώστων σε μας) εκδηλώνεται με την πολύ συχνή παρουσία της κανονικής κατανομής. Έτσι, παρά το γεγονός ότι θα μπορούσαν να υπάρξουν άπειρες κατανομές η φύση φαίνεται να προτιμά, τουλάχιστον στις περισσότερες των περιπτώσεων, την κατανομή Gauss.

Παράδειγμα: Τα πειραματικά δεδομένα τα επεξεργάζομαστε συνήθως με βάση το θεώρημα κεντρικού ορίου: Ο πειραματικός φυσικός έχει N ανεξάρτητες τυχαίες μεταβλητές, κατανεμημένες με το ίδιο τρόπο, για τις οποίες έχει μετρήσεις. Όλες οι τυχαίες μεταβλητές έχουν την ίδια μέση τιμή και διασπορά (π.χ. η τυπική απόκλιση καθορίζεται απο το σφάλμα στις μετρήσεις) που προκύπτουν ως αποτέλεσμα των μετρήσεων. Τότε για μεγάλο αριθμό μετρήσεων N η μέση τιμή προσεγγίζεται απο μια κανονική κατανομή με διασπορά που φθίνει με τον νόμο $1/\sqrt{N}$. Στο ίδιο πνεύμα είναι και η πολύ γνωστή στον αναγνώστη μέθοδος των τελείων τετραγώνων που χρησιμοποιείται για την προσέγγιση πειραματικών ή υπολογιστικών δεδομένων με μια ευθεία γραμμή.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

Ο νόμος των μεγάλων αριθμών δηλώνει πως η συχνότητα εμφάνισης f των ευνοικών αποτελεσμάτων σε ένα πείραμα ακολουθεί την κατανομή Gauss. Αν έχουμε έναν μεγάλο αριθμό N ανεξάρτητων τυχαίων μεταβλητών, όπου η κάθε μία έχει μέση τιμή μ και διασπορά σ^2, τότε ως αποτέλεσμα του θεωρήματος του κεντρικού ορίου το άθροισμα των N τυχαίων μεταβλητών ακολουθεί την κατανομή Gauss με μέση τιμή Νμ, διασπορά $N\sigma^2$ και σχετική τυπική απόκλιση ανάλογη του $1/\sqrt{N}$.

3. 6 Αβεβαιότητα και εντροπία πληροφορίας

3.6.1 Ορισμοί

Στην καθημερινή ζωή αντιμετωπίζουμε πολύ συχνά το πρόβλημα να πάρουμε αποφάσεις σε ένα περιβάλλον αβεβαιότητας ή μερικής άγνοιας για διάφορους σχετικούς παράγοντες. Ενα παράδειγμα αποτελεί η πρόγνωση του καιρού που επηρεάζεται απο πρακτικά άπειρους παράγοντες που τους περισσότερους τους αγνοούμε. Βέβαια η αβεβαιότητα μπορεί να μειωθεί όταν έχουμε κάποιες πληροφορίες (π.χ. η ανακοίνωση του δελτίου καιρού απο την τηλεόραση ή η ανάγνωση της ένδειξης της βαρομετρικής πίεσης). Άρα η πληροφορία μειώνει την αβεβαιότητα, π.χ. η πληροφορία ότι ο διδάσκοντας δεν "κόβει" πολλούς στην εξεταστική περίοδο μειώνει την αβεβαιότητα του φοιτητή αν θα περάσει ή όχι το μάθημα(ισχύει για τον διδάσκοντα στο μάθημα σας;). Βέβαια δεν μπορώ να φανταστώ ποια πληροφορία θα μείωνε την αβεβαιότητα του φοιτητή για το αν θα βρεί "δουλειά" στο αντικείμενο των σπουδών του μόλις πάρει το πτυχίο (μάλλον, όμως, η αβεβαιότητα δεν είναι μεγάλη σε αυτή την περίπτωση αφού είναι σχεδόν σίγουρο, ότι δεν θα βρεί!).

Εφ' όσον με την πληροφορία μειώνεται η αβεβαιότητα αλλάζουν φυσικά και οι σχετικές αποφάσεις (ας πάρω την ομπρέλλα μου σήμερα γιατί βρίσκομαι στα Γιάννινα και το μετεωρολογικό δελτίο είπε πως θα βρέξει στα περισσότερα μέρη της Ελλάδας). Βέβαια στα περισσότερα φυσικά συστήματα αναμένουμε ότι η αβεβαιότητα των μετρήσεων είναι πραγματικά περιορισμένη στα όρια του πειραματικού σφάλματος όπως ήδη έχουμε συμπεράνει σε προηγούμενα κεφάλαια. Ομως υπάρχει και μια απέραντη ποικιλία απο άμορφα υλικά (γυαλιά) ή ρευστά στα οποία η αβεβαιότητα παίζει πρωτεύοντα ρόλο.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στην θεωρία των πληροφοριών συμφωνούμε να μετράμε την αβεβαιότητα ενός γεγονότος με τον λογάριθμο της πιθανότητας να συμβεί αυτό αλλά με αντίθετο πρόσημο, δηλ. $-\ln P$. Αφού η πιθανότητα είναι πάντα μικρότερη της μονάδας ο ln είναι ένας αρνητικός αριθμός και το μείον γίνεται απαραίτητο για να πάρουμε μια θετική ποσότητα. Οταν η πιθανότητα ενός γεγονότος να συμβεί είναι 1 τότε $-\ln 1=0$ που σημαίνει ότι η αβεβαιότητα είναι μηδέν. Ένα γεγονός μηδενικής πιθανότητας P έχει άπειρη αβεβαιότητα $-\ln 0=\infty$. Ο λόγος που συμφωνήθηκε να παίρνουμε τον λογάριθμο προκύπτει και λόγω της προσθετικής ιδιότητας του λογαρίθμου. Επομένως, αφού η πιθανότητα να συμβούν ταυτόχρονα δύο ανεξάρτητα γεγονότα είναι το γινόμενο των αντίστοιχων πιθανοτήτων η αβεβαιότητα με τον ορισμό που έχουμε δεχθεί δίνεται απο το άθροισμα των αντίστοιχων αβεβαιοτήτων, εφ' όσον ο λογάριθμος του γινομένου είναι το άθροισμα των λογαρίθμων.

Παράδειγμα: Αναφέρουμε την περίπτωση που το δοχείο περιέχει n=3 μόρια και ο όγκος V χωρίζεται σε $V_m=0.1V$ και $V-V_m=0.9V$. Γνωρίζουμε απο την διωνυμική κατανομή πως υπολογίζεται η πιθανότητα να περιέχονται όλα (m=3) ή κανένα (m=0) μόρια στον όγκο V_m. Απο την διωνυμική κατανομή οι αντίστοιχες τιμές της αβεβαιότητας είναι

$$-\ln P_3(3) = -3 \ln 0.1 = 6.9 \qquad (3.75)$$

και

$$-\ln P_3(0) = -3.\ln 0.9 \approx 0.3. \qquad (3.76)$$

Επειδή ο όγκος V_m είναι πολύ μικρός (0.1 V) παρατηρούμε πως η αβεβαιότητα για το γεγονός να μην υπάρχει κανένα μόριο στον όγκο V_m είναι πολύ μικρότερη απο την αβεβαιότητα να υπάρχουν και τα 3 μόρια. Η αβεβαιότητα βέβαια αυξάνει όταν απαιτήσω να έχω έχω 3 μόρια στον μικρό όγκο του παραδείγματος.

Επειδή όταν ένα γεγονός συμβεί τότε θεωρείται πλέον ως βεβαιότητα και η αντίστοιχη αβεβαιότητα αναγκαστικά μηδενίζεται. Η μείωση της αβεβαιότητας είναι αποτέλεσμα της πληροφορίας, π.χ. λόγω μετρήσεων, και είναι ίση με την ποσότητα πληροφορίας που εισέρευσε στο σύστημα. Άρα η ποσότητα $-\ln P$ μετράει, εκτός απο την αβεβαιότητα, και την πληροφορία.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τώρα ας μελετήσουμε ένα πλήρες σύνολο απο αμοιβαία αναιρούμενα γεγονότα όπου το καθένα έχει την δική του αβεβαιότητα. Θα εισάγουμε μια χαρακτηριστική ποσότητα που μετράει την αβεβαιότητα ολόκληρου του συστήματος. Λογικά η τιμή της ολικής αβεβαιότητας είναι ανάλογη του αριθμού των δυνατών αποτελεσμάτων και αν το αποτέλεσμα εξαρτάται απο τα αποτελέσματα άλλων πειραμάτων θα είναι το άθροισμα των αβεβαιοτήτων για το καθένα. Η μαθηματική ποσότητα συνεπής με τα παραπάνω για προφανείς λόγους θα είναι η μέση τιμή της αβεβαιότητας ή εντροπία της πληροφορίας

$$S = -\langle \ln P \rangle = -\sum_i P_i \ln P_i \quad , \qquad (3.77)$$

ενώ το άθροισμα είναι σε όλα τα γεγονότα i που σχηματίζουν το πλήρες σύνολο. Η εξ.(3.77) δίνει ένα μέτρο της αβεβαιότητας σε ένα στατιστικό πείραμα εφ' όσον γνωρίζουμε τις πιθανότητες P_i για τα γεγονότα i. Επίσης η S είναι πάντα θετική αφού ισχύει $0 \le P_i \le 1$ για κάθε P_i ενώ παίρνουμε το κατώτατο όριο S=0 όταν ένα απο τα P_i είναι 1 (επειδή $\sum_i P_i = 1$).

Παράδειγμα: Σε μία περίπτωση ένα νόμισμα είναι τίμιο ($P_1 = P_2 = 1/2$), ενώ σε μία άλλη όχι ($P_1 = 1/4$ και $P_2 = 3/4$). Ποιά απο τις δύο περιπτώσεις είναι η πιο αβέβαια και γιατί; (υπολογίστε την S για κάθε μία).

Στο παράδειγμα της διωνυμικής κατανομής είδαμε οτι η πιθανότητα p είναι V_m / V ενώ η 1−p είναι $(V - V_m)/ V$. Οι πιθανότητες p και 1− p για να έχουμε το μόριο εντός ή εκτός του όγκου V_m, για την εντροπία της πληροφορίας δίνουν

$$S = -[p \ln p + (1-p) \ln(1-p)] \quad . \qquad (3.78)$$

Απο την (3.78) όταν $p \ll 1$ στον όρο $p \ln p$ το $p \to 0$ ενώ $\ln p \to -\infty$ αφού ο $-\ln p$ αυξάνει πιο αργά απο το $p \to 0$ τελικά $p \ln p \to 0$ (αποδείξτε το με τον κανόνα του L' Hospital). Ο δεύτερος όρος είναι πάλι πολύ μικρός ώστε συνολικά η εντροπία της πληροφορίας S είναι πολύ μικρή όταν $p \ll 1$. Το ίδιο τώρα συμβαίνει και όταν $p \to 1$ δηλ. $V_m \to V$ η $S \to 0$. Η αβεβαιότητα της κατάστασης και η εντροπία είναι μικροί αριθμοί για $p \to 0, 1$. Επομένως η μέγιστη αβεβαιότητα θα πρέπει να συμβαίνει για κάποια ενδιάμεση τιμή της p μεταξύ 0 και 1. Απο την (3.78) μεγιστοποιούμε την S:

$$\frac{\partial S}{\partial p} = -\frac{\partial}{\partial p}[p \ln p + (1-p)\ln(1-p)] = 0,$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\ln p = \ln(1-p),$$

άρα η μέγιστη εντροπία συμβαίνει όταν

$$p = 1-p = \frac{1}{2} \quad . \tag{3.79}$$

Απο την (3.79) παίρνουμε το λογικό για την ανθρώπινη διαίσθηση αποτέλεσμα πως η πιο αβέβαια κατάσταση εμφανίζεται όταν $V_m = V/2$ ($p=1/2$), δηλαδή όταν και το ένα αποτέλεσμα (Κ) και το άλλο (Γ) να είναι εξίσου πιθανά.

3.6.2 Αρχή της μέγιστης εντροπίας

Οι πιθανότητες εμφάνισης P_i των γεγονότων $i=1,2, ..., \Omega$ είναι συνήθως άγνωστες και για να προσδιοριστούν χρησιμοποιείται η μεγιστοποίηση της εντροπίας πληροφορίας $S=-\sum_i P_i \ln P_i$, με όλα τα δεδομένα που υπάρχουν σε μορφή συνθηκών. Η μεγιστοποίηση της S επιτυγχάνεται με την μέθοδο των πολλαπλασιαστών του Lagrange που λαμβάνει υπ' όψιν και τις συνθήκες. Αν δεν υπάρχει καμμία άλλη πληροφορία για τις πιθανότητες P_i τότε χρησιμοποιούμε μόνο την "εκ των ων ουκ άνευ" συνθήκη κανονικοποίησης $\sum_i P_i = 1$: Πρέπει, λοιπόν, να μεγιστοποιήσουμε την εντροπία πληροφορίας

$$-\sum_i P_i \ln P_i \,, \tag{3.80}$$

με την συνθήκη $\sum_i P_i = 1$ που θα εισάγει τον πολλαπλασιαστή του Lagrange λ. Παίρνοντας τις παραγώγους ως προς P_i και εξισώνοντας το αποτέλεσμα με το μηδέν έχουμε για κάθε i

$$\frac{\partial}{\partial P_i}\left[-\sum_i P_i \ln P_i - \lambda \sum_i P_i\right] = 0$$

$$-\ln P_i - 1 - \lambda = 0,$$

ώστε

$$P_i = \exp(-1-\lambda) \,. \tag{3.81}$$

Όμως απο την συνθήκη $\sum_i P_i = 1$, αν ο δυνατός αριθμός των αποτελεσμάτων i είναι Ω, έχουμε

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \,, \; i=1,2, ..., \Omega, \tag{3.82}$$

και η (μέγιστη) εντροπία πληροφορίας είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S= -\sum_i P_i \ln P_i = \ln\Omega . \qquad (3.83)$$

Άν η (3.83) πολλαπλασιασθεί με την σταθερά k_B μας δίνει την εξίσωση του Boltzmann (1.1) για την θερμοδυναμική εντροπία S που διαφέρει μόνο κατά την σταθερά k_B από την εντροπία πληροφορίας. Η (3.83) προυποθέτει επίσης την ισότητα των πιθανοτήτων για το κάθε γεγονός i που είναι γνωστή και με την μορφή νόμου που αφορά τις μικροκαταστάσεις ενός **κλειστού συστήματος (Κεφ.4)**. Οι ισοπίθανες μικροκαταστάσεις $P_i = \frac{1}{\Omega}$ αποτελούν την γνωστή **μικροκανονική κατανομή** (microcanonical distribution) πιθανοτήτων της στατιστικής φυσικής. Ο υπολογισμός των P_i βασίσθηκε στην αρχή της μέγιστης εντροπίας (ή μέγιστης αβεβαιότητας) ενώ για να οδηγηθούμε στην εξ(3.82) χρησιμοποιήθηκε ως μοναδικό δεδομένο η συνθήκη κανονικοποίησης. Το αποτέλεσμα ότι όλες οι μικροκαταστάσεις i είναι ισοπίθανες αποτελεί τον βασικό κανόνα της στατιστικής που η αξία του φαίνεται όχι μόνο στην απλότητα αλλά και στο γεγονός ότι δεν έχουν αναφερθεί διαφωνίες του με το πείραμα.

Άσκηση: Να υπολογισθούν οι πιθανότητες με μεγιστοποίηση της S όταν επιπλέον της κανονικοποίησης $\sum_i P_i=1$ ικανοποιείται και η συνθήκη

$$\sum_i E_i P_i = E , \qquad (3.84)$$

όπου E =<E>= σταθ. είναι η μέση ενέργεια του συστήματος.

Λύση: θα επιδιωχθεί ο υπολογισμός των δύο τώρα πολλαπλασιαστών του Lagrange λ και β μέσω της

$$\frac{\partial}{\partial P_i}\left[-\sum_i P_i \ln P_i - \lambda \sum_i P_i - \beta \sum_i E_i \ln P_i \right] = 0. \qquad (3.85)$$

Προκύπτει ότι

$$P_i = \exp(-1 - \lambda)\ \exp(-\beta E_i)) \qquad (3.86)$$

και με αντικατάσταση στην πρώτη συνθήκη

$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} , \ i=1,2,..., \Omega, \ \text{με } Z=\sum_i \exp(-\beta E_i). \qquad (3.87)$$

Το αποτέλεσμα αυτό είναι γνωστό και ως **η κανονική κατανομή** (canonical distribution) **(Κεφ.5).***

Να αποδειχθεί με αντικατάσταση πως η μέγιστη θερμοδυναμική εντροπία είναι

$$S= -k_B\sum_i P_i \ln P_i = \frac{E}{T} + k_B \ln Z\,, \qquad (3.88)$$

απο την οποία προκύπτει η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (F=E−TS)

$$F= -k_B T \ln Z. \qquad (3.89)$$

Η (3.89) είναι γνωστή και ως "η εξίσωση της γέφυρας" επειδή συνδέει την θερμοδυναμική (F) με την στατιστική (Z). Η Z είναι η συνάρτηση επιμερισμού που αποτελεί την κεντρική ποσότητα της στατιστικής φυσικής που για να υπολογιστεί απαιτείται, μέσω της (3.87), γνώση των μικροκαταστάσεων του συστήματος. Με την (3.89) υπολογίζονται στην συνέχεια όλες οι θερμοδυναμικές ποσότητες.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

Το βασικό πρόβλημα του υπολογισμού των μη γνωστών πιθανοτήτων P_i μπορεί να αντιμετωπισθεί με την μεγιστοποίηση της εντροπίας πληροφορίας με τις υπάρχουσες συνθήκες (π.χ. την συνθήκη κανονικοποίησης όταν δεν υπάρχει άλλη συνθήκη αλλά και την απαίτηση η μέση τιμή $\langle x\rangle=\sum_i P_i x_i$ να είναι δεδομένη, κ.λ.π.). Η μέθοδος της μέγιστης εντροπίας βασίζεται στην αρχή ουδεμιάς προτίμησης κατά τον υπολογισμό των P_i και γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται η μέθοδος των πολλαπλασιαστών του Lagrange που μεγιστοποιεί την εντροπία πληροφορίας με τις δεδομένες συνθήκες. Όταν δεν γνωρίζουμε καμμία πληροφορία για τα γεγονότα i ο υπολογισμός των πιθανοτήτων στη αρχή της μέγιστης εντροπίας μας δίνει το αποτέλεσμα πως αυτά είναι ισοπίθανα και αυτό ισχύει για τις μικροκαταστάσεις κλειστού

***Προσοχή!** Η Gauss είναι επίσης γνωστή σαν κανονική κατανομή αλλά απο την λέξη normal.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

συστήματος (μικροκανονική κατανομή). Με την επιπλέον απαίτηση η μέση τιμή της ενέργειας να είναι συγκεκριμένη λαμβάνεται για σύστημα σε θερμική επαφή με λουτρό σταθερής θερμοκρασίας Τ η κανονική κατανομή. Το κλειστό σύστημα (μικροκανονική κατανομή) και το σύστημα σε λουτρό (κανονική κατανομή) συζητούνται στα Κεφ. 4 και 5, αντίστοιχα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ:

1. Ποιά είναι η πιθανότητα κατά την ρίψη δύο τίμιων νομισμάτων να έλθει τουλάχιστον μία κορώνα (Κ); Δώστε, τουλάχιστον δύο, πειστικά επιχειρήματα γιατί η πιθανότητα να πάρουμε Α(άσπρη) σε ένα κουτί με 7Α(άσπρες) και 5Μ(μαύρες) μπάλλες παραμένει 7/ 12 ακόμη και εάν έχουμε ήδη επιλέξει μια ή περισσότερες μπάλλες χωρίς να τις κοιτάξουμε. Να αποδειχθεί και με την χρήση των δύο βασικών σχέσεων της θεωρίας των πιθανοτήτων.

2. Άν απο τό παράπανω δοχείο αλλά με 3Α και 5Μ μπάλλες πάρουμε δύο μπάλλες, να υπολογισθεί με τον κλασσικό τρόπο η πιθανότητα να είναι και οι δύο Α. Αν πάρουμε 3 μπάλλες ταυτόχρονα ποιά είναι η πιθανότητα να είναι 2Α και 1Μ;

3. Στο παιχνίδι του LOTTO (6 απο 49) θεωρείστε την περίπτωση που 3 αριθμοί προβλέφθηκαν σωστά. Ποιά είναι η πιθανότητα; (Απάντηση: 0.0176) Ποιά είναι η πιθανότητα γιά 6 αριθμούς;

4. Οταν παίζουμε τάβλι ρίχνουμε 2 ζάρια την φορά. Ποιά είναι η πιθανότητα να φέρουμε εξάρες; Ποιά είναι η πιθανότητα να φέρουμε 3 φορές εξάρες σε 5 διαδοχικές (ανεξάρτητες) ρίψεις;

5. Σύμφωνα με την προηγούμενη ερώτηση ποιά είναι η πιθανότητα να έλθει 3 φορές το 6 σε πέντε διαδοχικές (ανεξάρτητες) ρίψεις;

6. Αν ρίξουμε ένα νόμισμα n φορές να ευρεθεί η πιθανότητα να έλθει "κορώνα m φορές.

7. Να δώσετε τους ορισμούς της μέσης τιμής, της διασποράς και της τυπικής απόκλισης. Ισχύει η σχέση: $\langle X_1+X_2\rangle=\langle X_1\rangle+\langle X_2\rangle$, η $\langle X_1\cdot X_2\rangle=\langle X_1\rangle\cdot\langle X_2\rangle$;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

8. Με χρήση της προσέγγισης Stirling (log N! = N logN – N, όταν N→∞) να βρείτε τις συνθήκες και να προχωρήσετε στις πλήρεις αποδείξεις ώστε η διωνυμική κατανομή να τείνει (i) στην Poisson και (ii) στην Gauss.

9. Ποιά είναι η πιθανότητα να "έλθει" μια οποιαδήποτε στήλη στο ΠΡΟΠΟ όταν όλα τα δυνατά αποτελέσματα (1, X και 2) για τους 13 αγώνες είναι ισοπίθανα; Ποιά είναι η πιθανότητα να έλθουν όλα 2 όταν ένας απο τους αγώνες έχει 0.001 πιθανότητα για 2 και οι άλλοι ισοπίθανα τα τρία αποτελέσματα;

10. Πόσα άτομα χρειάζονται, κατά μέσο όρο, για να βρούμε δύο να έχουν γενέθλια την ίδια μέρα (υπόδειξη: αν έχουμε 360 περίπου ζεύγη ατόμων 1 απο τα ζεύγη θά πρέπει κατά μέσο όρο να αποτελείται απο δύο άτομα με γενέθλια την ίδια μέρα);

11. Ρίψτε ένα τίμιο νόμισμα n φορές. Αν η πιθανότητα να έλθει Κ την μία φορά είναι 1/2 να δείξετε ότι η πιθανότητα να έλθει Κ m φορές δίνεται απο την διωνυμική κατανομή. Αν επιπλέον η Κ κερδίζει μια δραχμή και η Γ χάνει μια δραχμή να βρείτε την κατανομή πιθανότητας του συνολικού κέρδους,

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ:

1. Η πυκνότητα πιθανότητας μιας τυχαίας μεταβλητής (της ταχύτητας v ενός οχήματος σε μια λεωφόρο) είναι $p(v) = A\, v\, e^{-v/v_o}$, $0 \le v < \infty$ με A, v_o = σταθ. όπου p(v)dv είναι η πιθανότητα το αυτοκίνητο να έχει ταχύτητα μεταξύ v και v+dv. Να υπολογίσετε: (i) την σταθερά A σαν συνάρτηση της v_o,
(ii) την μέση ταχύτητα <v>,
(iii) την πιό "πιθανή ταχύτητα" δηλαδή αυτήν για την οποία η πυκνότητα πιθανότητας έχει μέγιστο. Να την συγκρίνετε με την <v>, και τέλος
(iv) την πιθανότητα η τυχαία μεταβλητή v να ανήκει στο διάστημα $(0,v_o)$;

2. Δίνεται η κατανομή πιθανότητας

$$f(x) = C\, x^{-3/2}, \quad x>1$$
$$= 0, \quad x<1.$$

Να υπολογιστούν: (i) η σταθερά C και (ii) η πιθανότητα $P(0.1<\frac{1}{x}<0.2)$.

3. Μια αλυσίδα αποτελείται από N δεσμούς με τον καθένα μήκους a. Κάθε δεσμός ή αυξάνει το μήκος της αλυσίδας κατά a ή διπλώνεται στον προηγούμενο γείτονα και δεν αυξάνει το μήκος της. Αν a_i είναι οι δύο πιθανές καταστάσεις για τον i-οστό δεσμό στην αλυσίδα το ολικό μήκος της είναι

$$L = \sum_i a_i ,$$

με πιθανές τιμές $a_i=+a$ ή $a_i=-a$. Αν p είναι η πιθανότητα (η ίδια για όλους τους δεσμούς) ώστε ο i-οστός δεσμός να είναι $a_i=+a$ και 1−p να είναι $a_i=-a$ τότε να δείξετε ότι η μέση τιμή του μήκους της αλυσίδας είναι:

$$<L> = N <a_i>$$

όπου $<a_i> = pa-(1-p)a = (2p-1)a$. Παρόμοια το τετράγωνο του μήκους της αλυσίδας είναι

$$L^2 = \sum_{ij} a_i\, a_j = \sum_i a_i^{\,2} + \sum_{i\neq j} a_i\, a_j .$$

Χρησιμοποιόντας το γεγογός ότι οι πιθανότητες για τις καταστάσεις δύο δεσμών είναι ανεξάρτητες, να δείξετε ότι η μέση τιμή του τετραγώνου του μήκους είναι

$$<L^2>=N < a_i^2> + N\,(N-1)\,(<a_i>)^2, \text{ όπου } <a_i^2> = a^2 .$$

Αν το N είναι πολύ μεγάλο, να δείξετε ότι η πιθανότητα να έχει η αλυσίδα μήκος L δίνεται απο μια κατανομή πολύ μικρού εύρους γύρω από την μέση τιμή <L>. Τι συμπεραίνετε;

4. Εστω ένα ιδανικό σύστημα απο N όμοια σπίνς 1/2. Ο αριθμός n των ροπών που δείχνουν πάνω (↑) μπορεί να γραφτεί με το άθροισμα

$$n = \mu_1 + \mu_2 + \cdots\cdots + \mu_N,$$

αφού όταν $\mu_i=1$ η i-οστή μαγνητική ροπή δείχνει πάνω και όταν $\mu_i=0$ δείχνει κάτω. Κάνοντας χρήση της σχέσης που δίνεται και του γεγονότος ότι τα σπίνς είναι στατιστικά ανεξάρτητα, να δείξετε ότι:

(i) $\langle n\rangle = N\langle\mu\rangle$

(ii) $\langle(\Delta n)^2\rangle = N\langle(\Delta\mu)^2\rangle$.

(iii)Αν μια μαγνητική ροπή έχει πιθανότητα p να δείχνει πάνω και πιθανότητα q=1−p να δείχνει κάτω, να υπολογίσετε τις μέσες τιμές $\langle\mu\rangle$ και $\langle(\Delta\mu)^2\rangle$.

(iv) Να υπολογίσετε επίσης τις $\langle n\rangle$ και $\langle(\Delta n)^2\rangle$.

5.Αν η πιθανότητα να βρεθούν n φωτόνια με δεδομένη συχνότητα σε ένα δοχείο (υποθέτουμε ότι είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία) είναι

$$P_n = (1-x)\,x^n, \quad 0\le x\le 1,$$

με το x να είναι συνάρτηση της συχνότητας, του όγκου του δοχείου και της θερμοκρασίας των τοιχωμάτων, να υπολογίσετε τον μέσο αριθμό φωτονίων σε αυτή την συχνότητα. Να δείξετε ότι η "κλασματική τυπική απόκλιση" είναι:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta n)^2\rangle}}{\langle n\rangle} = \left(1+\frac{1}{\langle n\rangle}\right)^{1/2}.$$

6. Εστω ένας πυρήνας με σπίν 1. Οι συνιστώσες μ της μαγνητικής ροπής σε μια δεδομένη κατεύθυνση έχουν τρείς δυνατές τιμές μ_o, 0, $-\mu_o$. Αν p είναι η πιθανότητα $\mu=\mu_o$ και p η πιθανότητα $\mu=-\mu_o$ τότε η πιθανότητα μ=0 είναι 1−2p. Να υπολογίσετε:

(i) $\langle\mu\rangle$ και $\langle\mu^2\rangle$

(ii) $\langle(\Delta\mu)^2\rangle$ και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(iii) αν το στερεό που μελετούμε έχει N τέτοιους πυρήνες που δεν αλληλεπιδρούν, ενώ M είναι η συνισταμένη όλων των μαγνητικών ροπών κατά μήκος μιας διεύθυνσης, τις $<M>$ και $<(\Delta M)^2>$ σαν συνάρτηση των N, p, και μ_o.

7. (i) Να δείξετε ότι για την κανονική κατανομή (Gauss) w(z) ισχύει η σχέση κανονικοποίησης

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(z)\, dz = 1.$$

(ii) Να υπολογισθεί η n-οστή κεντρικη ροπή με n = 0, 1, 2, 3.

(iii) Ποιά συνάρτηση προσεγγίζεται από την κατανομή του Gauss όταν $\sigma \to 0$;

(iv) Να δείξετε ότι οι περιτές κεντρικές ροπές

$$m_k = \int_{-\infty}^{+\infty} (z - <z>)^k\, w(z)\, dz \qquad k=1, 3, 5, 7, \cdots\cdots,$$

είναι όλες μηδέν. Τι συμβαίνει με τις άρτιες ροπές; (παρατηρείστε ότι $\sigma^2=m_2$) .

Επίσης να αποδειχθεί ότι:

(v) Οταν $<z>=0$ και $\sigma=1$ να δείξετε ότι $\mu_{2n} = (2n-1)!\ != (2n-1)\ (2n-3) \ldots 3.1.$

8. Αν p(x) είναι η πυκνότητα πιθανότητας μιας μεταβλητής x ($0 \le x \le \infty$) τότε η

$$g(s) = \int_0^{\infty} e^{-sx}\, p(x)\, dx$$

είναι η χαρακτηριστική της συνάρτηση. Να βρείτε την σχέση μεταξύ της g(s) και των ροπών της p(x). Είναι αρκετή η γνώση όλων των ροπών $\mu_k = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k\, p(x)\, dx$ (υποθέτουμε ότι υπάρχουν) για να ορίσουμε την p(x); Γιατί ναι ή γιατί όχι;

9. Μια άλλη κατανομή που χρησιμοποιείται συχνά είναι η ομοιόμορφη. Δίνεται από την σχέση:

$$p(x) = 0, \qquad |x|>W/2$$
$$= 1/W, \quad |x|<W/2$$

Αφού την σχεδιάσετε να υπολογίσετε την μέση τιμή $<x>$ και την διασπορά σ^2 αντίστοιχα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

10. Να βρείτε τους συσσωρευτές κ_n και τις ροπές μ_n της κατανομής του Poisson $P_n = \frac{\alpha^n}{n!} e^{-\alpha}$, $n = 0,1,2,....$

(Υπενθυμίζεται ότι οι συσσωρευτές κ_n ορίζονται από την σχέση : $\log g(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} (i\,\xi)^n \kappa_n / n!$ όπου $g(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} p(x)\, dx.$)

11. Στην διωνυμική κατανομή ορίζουμε σαν γεννήτρια συνάρτηση την

$$G(t) = \sum_{m=o}^{n} P_n(m)\, t^m = \sum_{m=0}^{n} (n! / m!\,(n-m)!\,)\, p^m\, (1-p)^{n-m}\, t^m = [\,(1-p) + (p\,t)\,]^n$$

(να αποδειχθεί). Να αποδείξετε επίσης ότι $G'(t)|_{t=1} = \langle m \rangle$ και ότι $G''(t)|_{t=1} = \langle m(m-1) \rangle = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle$. Να υπολογίσετε τις ποσότητες $\langle m \rangle$ και $\sigma^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$.

12. Ενα δοχείο που περιέχει n μόρια χωρίζεται σε δύο τμήματα με όγκο V_m και $V - V_m$ αντίστοιχα ενώ τα δύο τμήματα επικοινωνούν μέσω μικρής οπής που επιτρέπει την διέλευση μορίων. Ποιά είναι η πιθανότητα m μόρια ($m << \sqrt{n}$) να πάνε στον όγκο V_m; Η πιθανότητα να εκφρασθεί ως συνάρτηση των n, m και $\gamma = \frac{V_m}{V - V_m}$. Ποιά είναι η κατανομή στο όριο $V - V_m \to \infty$, $n \to \infty$ και $\frac{n}{V - V_m} = \frac{a}{V_m} = $ σταθ.; Τι συμπεραίνετε για τον μέσο αριθμό σωματίων σε έναν μικρό όγκο (και τις αντίστοιχες διακυμάνσεις) που είναι σε επαφή με ένα τεράστιο λουτρό; (Ισχύουν επίσης οι: $N! \cong e^{-N} N^N \sqrt{N\,2\pi}$, $(1 - x/N)^{1/2} \cong 1$ όταν $N >> 1$.)

13. Η τυχαία μεταβλητή x υπακούει στην κανονική κατανομή με παραμέτρους μ και σ^2. Να αποδειχθεί η σχέση για την πιθανότητα $P(a<x<b)$

$$P(a \le x \le b) = \Phi\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right),$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $\Phi(x)=(1/\sqrt{2\pi})\int_0^x e^{-t^2/2}dt$ είναι η συνάρτηση Laplace. Να υπολογίσετε την πιθανότητα ώστε η τ.μ. x να αποκλείνει απο την μέση τιμή λιγότερο απο 2σ. Ποιά είναι η πιθανότητα για να αποκλείνει λιγότερο απο 3σ;

14. Ένα τραίνο αποτελείται απο 100 βαγόνια με το βάρος του καθενός να δίνεται από μια τ.μ. με μέση τιμή μ=65 tn και διασπορά γύρω απο αυτήν $\sigma^2=81$ tn^2. Όταν το ολικό βάρος X, με άθροισμα όλων των βαγονιών, υπερβαίνει τους 6600 tn απαιτείται μια βηθητική γεννήτρια. Ποιά είναι η πιθανότητα να μην χρειαστεί αυτή; Ποιά είναι όταν τα βαγόνια είναι 98; Να συγκρίνετε τις δύο τιμές. (Ισχύει ότι $\Phi(x)=-\Phi(-x)$ και $\Phi(0)=0$, $\Phi(.5)=.195$, $\Phi(1)=.341$, $\Phi(1.5)=.433$, $\Phi(2)=.477$, $\Phi(2.1)=.482$, $\Phi(2.2)=.486$, $\Phi(2.3)=.489$, $\Phi(2.4)=.492$, $\Phi(2.5)=.494$, $\Phi(2.6)=.495$, $\Phi(2.7)=.496$, $\Phi(2.8)=.497$, $\Phi(x>3)=.5$).

15. Να δείξετε ότι $\int_{-\infty}^{+\infty}\dots\int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma_\alpha = \frac{2\pi^{d/2}\alpha^{d-1}}{\Gamma(d/2)}$, με $\sum_{i=1}^{d} x_i^2=\alpha^2$ το στοιχείο επιφάνεια μιας d--διάστατης σφαίρας ακτίνας α και Γ(x) τη συνάρτηση γάμμα ενώ $\frac{\pi^{d/2}}{\lambda^{d/2}} = \int_{-\infty}^{+\infty}\dots\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1\, dx_2 \dots dx_d \exp(-\lambda\sum_{\alpha=1}^{d} x_\alpha^2) = \int_{-\infty}^{+\infty} ds\, e^{-\lambda s.s} \int_{-\infty}^{+\infty}\dots\int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma_s$

με $\sum_{\alpha=1}^{d} x_\alpha^2 = s^2$.

16. Στο παιχνίδι της Ρωσσικής ρουλέττας (δεν το συνιστώ) υπάρχει μόνο μια σφαίρα σε κάθε μια απο τις έξι θέσεις του κυλίνδρου του πιστολιού. Ο παίκτης γυρίζει τον κύλινδρο ώστε η σφαίρα να έλθει σε τυχαία θέση και μετά τραβάει την σκανδάλη σκοπεύοντας τον κρόταφό του (η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται κάθε φορά). (i) Ποιά είναι η πιθανότητα να επιζήσει ο παίκτης αφού παίξει N φορές; (ii) Ποιά είναι η πιθανότητα να σκοτωθεί ακριβώς την Νοστή φορά; (iii) Ποιός είναι ο μέσος αριθμός των φορών που παίζει ο παίκτης πριν σκοτωθεί;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

17. Να περιγράψετε το πρόβλημα των τυχαίων διαδρομών και τα αποτελέσματα για τη μέση τιμή $<x(\tau)>$ και την τυπική απόκλιση

$$\sqrt{<x^2(\tau)> - <x(\tau)^2>}.$$

18. Μια τυχαία μεταβλητή μέσης τιμής μηδέν και διασποράς σ^2 υπακούει στην κανονική κατανομή. Να ορίσετε και να υπολογίσετε την εντροπία της. Τι παρατηρείται; να συζητηθεί σε σχέση με το θεώρημα κεντρικού ορίου.

19. Μια τυχαία μεταβλητή έχει μέση τιμή μηδέν και διασπορά σ^2. Να βρείτε σε ποιά κατανομή $p(x)$ υπακούει επιλέγοντας αυτή που δίνει την μεγαλύτερη εντροπία.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)

4.1 Ορισμός του ensemble-τύπος της μέσης τιμής
4.2 Ένα επιλύσιμο κλειστό σύστημα (N ανεξάρτητα σπινς)
4.3 Ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος
4.4 Αρνητική θερμοκρασία στο κλειστό σύστημα
4.5 Άλλα παραδείγματα κλειστών συστημάτων και προσέγγιση στην ισορροπία
4.6 Συμπεράσματα - συζήτηση
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4. ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ)

4. 1 Ορισμός του ensemble - τύπος της μέσης τιμής

Κλειστό ή απομονωμένο θεωρείται ένα συστημα N-σωματίων που δεν αλληλεπιδρά με τον υπόλοιπο κόσμο, εκτός απο πολύ μικρές διαταραχές που εξυπηρετούν στην δημιουργία μεταβάσεων μεταξύ των εκφυλισμένων ή μη εκφυλισμένων ενεργειακών των σταθμών. Το κλειστό σύστημα καθορίζεται απο τις, συνήθως κβαντικές, επιτρεπτές (μικρο)καταστάσεις που δηλώνονται με τις ιδιοσυναρτήσεις $|n\rangle$ ή ψ_n, όπου n είναι ένα σύνολο κβαντικών αριθμών, και τις μακροκαταστάσεις που χαρακτηρίζονται απο τις ενεργειακές ιδιοτιμές E_n. Στην απλή περίπτωση N-σωματίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους η E_n δίνεται από το άθροισμα τών ενεργειών για το κάθε σωμάτιο, ενώ το φαινόμενο κατά το οποίο στην ίδια μακροκατάσταση αντιστοιχούν περισσότερες απο μία μικροκαταστάσεις λέγεται εκφυλισμός.

Η στατιστική φυσική βασίζεται στην "εργοδική υπόθεση" που αναφέρει πως όλες οι επιτρεπτές μικροκαταστάσεις Ω ενός κλειστού συστήματος N-σωματίων είναι ισοπίθανες, με πιθανότητα $\frac{1}{\Omega}$. Η εργοδική υπόθεση έχει ήδη "αποδειχθεί" στο Κεφ. 3.6.2 λαμβάνοντας υπ' όψιν την συνθήκη κανονικοποίησης των πιθανοτήτων και σύμφωνα με την αρχή της μέγιστης εντροπίας. Τα πλεονεκτήματά της είναι αφ' ενός η απλότητα (φαίνεται λογικό απουσία άλλης πληροφορίας να αποδόσουμε ίσες πιθανότητες σε κάθε μικροκατάσταση) και αφ' ετέρου το γεγονός ότι οδηγεί σε πολύ ισχυρά αποτελέσματα σε συμφωνία με το πείραμα που επιβεβαιώνουν "a posteriori" (εκ των υστέρων) την ορθότητά της. Ένα ακόμη αξιοσημείωτο απλό αποτέλεσμα για το κλειστό σύστημα αποτελεί και το γεγονός ότι η εντροπία πληροφορίας μιας μακροκατάστασης δίνεται απο τον λογάριθμο του αριθμού των μικροκαταστάσεων (εξ.3.83) ενώ η θερμοδυναμική εντροπία απλώς πολλαπλασιάζει αυτόν τον αριθμό με την σταθερά του Boltzman k_B (εξ. 1.1).

Αν παρακολουθήσουμε την χρονική εξέλιξη ενός κλειστού συστήματος αναμένεται πως αυτό θα περάσει απο τις διαφορετικές επιτρεπτές μικροκαταστάσεις $|n\rangle$ με πιθανότητα p_n για την κάθε μία. Η p_n εκτιμάται απο τον λόγο του αριθμού των φορών που το σύστημα επισκέπτεται την συγκεκριμένη μικροκατάσταση $|n\rangle$ δια του ολικού αριθμού των επισκέψεων. Επιπλέον αν για μια μεταβλητή A με αντίστοιχο τελεστή τον $\hat{A}$ ισχύει η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εξίσωση $\hat{A}\,|n\rangle = A_n\,|n\rangle$, με ιδιοτιμές τις A_n και ιδιοσυναρτήσεις τις $|n\rangle$, τότε η κβαντική τιμή της στην μικροκατάσταση $|n\rangle$ θα είναι η $A_n = \langle n|A|n\rangle$. Αν μετρήσουμε πολλές φορές την A θα πάρουμε προφανώς τις διαφορετικές ιδιοτιμές A_n με πιθανότητα p_n για την κάθε μία. Επομένως η μέση τιμή $\langle A\rangle$ δίνεται απο το άθροισμα της κάθε τιμής που εμφανίζεται στην επανάληψη της μέτρησης επί την πιθανότητα εμφάνισής της

$$\langle A\rangle = \sum_n p_n A_n \,. \qquad (4.1)$$

Ο ορισμός της μέσης τιμής τροποποιείται στον $\langle A\rangle = \sum_{n\,m} \varrho_{nm} A_{nm}$, όπου το ϱ εκφράζει την μήτρα πυκνότητας, στην περίπτωση που υπάρχουν και μη διαγώνια στοιχεία $\langle n|A|m\rangle = A_{nm}$. Οι όροι $n \neq m$ αναιρούνται κατά τον υπολογισμό της μέσης τιμής και οδηγούμεθα στην (4.1) όταν οι φάσεις των μικροκαταστάσεων $|n\rangle$ και $|m\rangle$ είναι τυχαίες.

Σε πολλές όμως περιπτώσεις είναι χρήσιμος και ένας διαφορετικός ορισμός της μέσης τιμής. Αντί να θεωρούμε το σύστημά μας σε πολλές διαφορετικές χρονικές στιγμές μπορεί να θεωρήσουμε ένα σύνολο παρόμοιων (απο μακροσκοπική άποψη) συστημάτων σε μία (... και μοναδική) χρονική στιγμή. Αυτό το σύνολο συστημάτων ονομάζεται στατιστικό ensemble (προφέρεται ανσάμπλ). Το καθένα απο τα παρόμοια συστήματα του ensemble μπορεί να καταλάβει οποιαδήποτε απο τις επιτρεπτές καταστάσεις $|n\rangle$, ενώ ο αριθμός των συστημάτων του ensemble που ευρίσκονται στην κατάσταση $|n\rangle$ είναι, προφανώς, ανάλογος της πιθανότητας p_n. Η μέθοδος αυτή δίνει τα ίδια αποτελέσματα για τις μέσες τιμές αν το σκεφτούμε λίγο, αφού θυμηθούμε και τα περί συχνότητας εμφάνισης στον ορισμό της πιθανότητας του Κεφ. 3. Το ensemble είναι ασφαλώς μία διανοητική επινόηση που αναπαριστά σε μία χρονική στιγμή (μία κι έξω) τις ιδιότητες του συστήματος όπως αυτό εξελίσσεται στον χρόνο.

Φαντασθείτε ότι πραγματοποιούμε μετρήσεις που μας δίνουν πληροφορίες για την μικροκατάσταση του συστήματος σέ ένα μεγάλο αριθμό ν συνολικά διαδοχικών χρονικών στιγμών $t_1, t_2, \ldots\ldots, t_\nu$. Αν ο ν_n μας λέει πόσες φορές εμφανίσθηκε η μικροκατάσταση $|n\rangle$ σε αυτές τις επαναλήψεις τότε η πιθανότητα να βρούμε το σύστημα στην $|n\rangle$ είναι προφανώς

$$p_n = \frac{\nu_n}{\nu} , \qquad (4.2)$$

ενώ φυσικά υποθέτουμε ότι ο ν είναι αρκετά μεγάλος αριθμός ώστε η p_n να μην αλλάζει σημαντικά όταν διπλασιάζεται ή τριπλασιάζεται ο αριθμός των παρατηρήσεων. Απο τον ορισμό της πιθανότητας(4.2) έπεται η κανονικοποίηση $\sum_n p_n=1$ αλλά και ο τύπος της μέσης τιμής (4.1). Αν αντί να παίρνουμε χρονικές μέσες τιμές για ένα σύστημα οι μέσες τιμές λαμβάνονται σε μία ορισμένη χρονική στιγμή αλλά για ένα σύνολο απο συστήματα (το ensemble), κατασκευασμένα ώστε να είναι ίδια απο μακροσκοπικής άποψης με το σύστημά μας, τότε το κάθε σύστημα του ensemble ενώ είναι πανομοιότυπο με το σύστημά μας μπορεί να ευρίσκεται σε μία άλλη μικροκατάσταση. Η πιθανότητα p_n στο ensemble ορίζεται πάλι απο την (4.2) αλλά τώρα η ν_n εκφράζει τον αριθμό των συστημάτων που είναι στην μικροκατάσταση $|n>$ ενώ ο ν τον ολικό αριθμό των πανομοιότυπων συστημάτων (των μελών) που αποτελούν το ensemble και με το ν να είναι μεγάλος αριθμός.

Παράδειγμα δημιουργίας ενός στοιχειώδους ensemble έχουμε στην ρίψη πολλών παρόμοιων νομισμάτων μία χρονική στιγμή, αντί ενός νομίσματος διάφορες χρονικές στιγμές. Τα πανομοιότυπα νομίσματα αποτελούν τα παρόμοια μέλη του ensemble με το καθένα να βρίσκεται σε μια διαφορετική μικροκατάσταση ("Κορώνα" ή "Γράμματα").

Συμπέρασμα1: Η χρονική μέση τιμή κάθε θερμοδυναμικής μεταβλητής Χ σε ένα σύστημα είναι ισοδύναμη με την μέση τιμή που λαμβάνεται στο ensemble, στο όριο που ο αριθμός των πανομοιότυπων συστημάτων ν τείνει στο άπειρο, αρκεί τα μέλη του ensemble να αναπαριστούν πλήρως το σύστημα και το περιβάλλον του. Αυτή είναι η εργοδική υπόθεση, ενώ πρέπει να αναφερθεί πως η ισοδυναμία των μέσων τιμών επιδεικνύεται μεν εύκολα αλλά είναι δύσκολο να αποδειχθεί με αυστηρά μαθηματικό τρόπο.

Συμπέρασμα2: Τα πανομοιότυπα συστήματα πολλών σωματίων που αποτελούν το στατιστικό ensemble κατανέμονται με ίσες "a priori" (εκ των

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προτέρων) πιθανότητες στις διάφορες μικροκαταστάσεις με δεδομένες τις μακροσκοπικές συνθήκες.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε)

Η στατιστική φυσική της ισορροπίας βασίζεται στον υπολογισμό στατιστικών μέσων τιμών σε μικροσκοπικά κλασσικά ή κβαντικά συστήματα πολλών σωματίων. Η μεθοδολογία λήψης της μέσης τιμής αποτελεί την ουσία της στατιστικής φυσικής και γίνεται σε τρία είδη συστημάτων ισορροπίας που επιτρέπουν την σύνδεση των θερμοδυναμικών μεταβλητών με τις μοριακές ιδιότητες:

(i). Κλειστά (ή απομονωμένα) συστήματα σταθερής ενέργειας Ε που περιέχουν Ν σωμάτια σε σταθερό όγκο V **(το μικροκανονικό ensemble)**.

(ii). Συστήματα σε όγκο V που αποτελούνται απο Ν σωμάτια σε θερμική επαφή με λουτρό θερμότητας που χαρακτηρίζεται απο θερμοκρασία Τ (η πιο συνηθισμένη περίπτωση του **κανονικού ensemble**).

(iii). Συστήματα όγκου V σε θερμική επαφή με λουτρό θερμότητας που χαρακτηρίζεται απο θερμοκρασία Τ και ανοικτά σε ανταλλαγή σωματίων με το λουτρό που χαρακτηρίζεται απο χημικό δυναμικό μ **(το μεγαλοκανονικό ensemble)**.

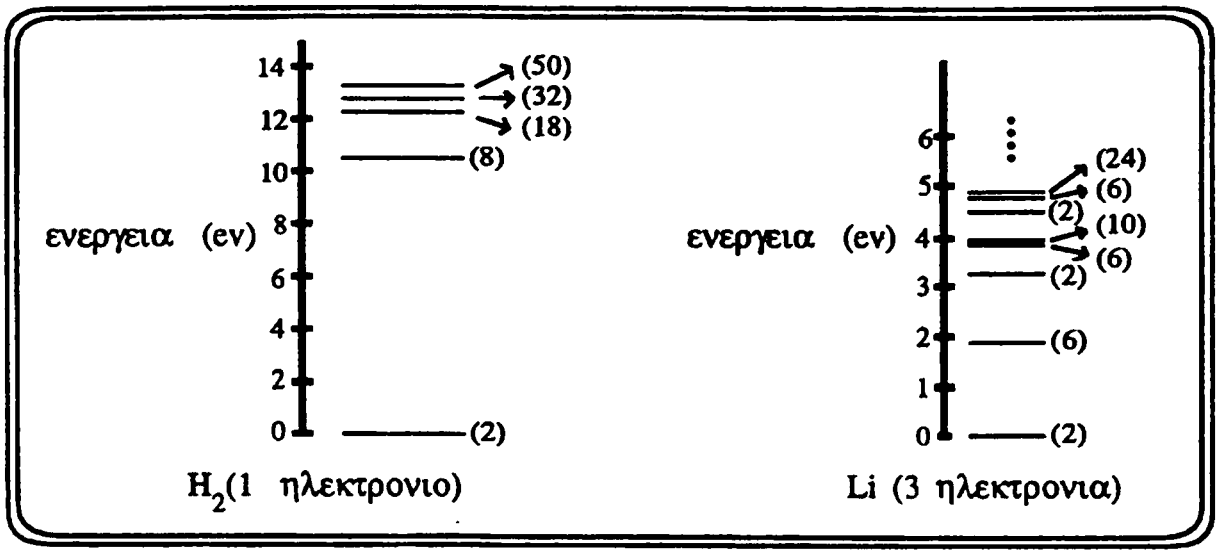
4. 2 Ένα επιλύσιμο κλειστό σύστημα (Ν ανεξάρτητα σπινς)

Στην στατιστική φυσική είναι απαραίτητη η εισαγωγή της έννοιας της στάσιμης κβαντικής κατάστασης (ή μικροκατάστασης) ενός συστήματος Ν σωματίων. Η απαρίθμηση των μικροκαταστάσεων που μπορεί να καταλάβει ένα σύστημα μας δίνει την εντροπία του, που είναι ο λογάριθμος του αριθμού των μικροκαταστάσεων Ω (εξ. 1.1). Μέσω της εντροπίας, πού αποτελεί την πιο σημαντική ποσότητα της στατιστικής φυσικής, είναι δυνατόν να προκύψουν όλα τα υπόλοιπα θερμοδυναμικά μεγέθη.

Θα μελετήσουμε ένα στατιστικό σύστημα που αποτελείται από πολλά (Ν) σωμάτια και μας ενδιαφέρει η εύρεση και κατάταξη όλων των μακρο- και μικροκαταστάσεών του. Η κάθε μακροκατάσταση αποτελείται απο μία ορισμένη ενεργειακή στάθμη που λόγω του εκφυλισμού συνήθως αντιστοιχεί σε πολλές μικροκαταστάσεις ή, με άλλα λόγια, πολλές μικροκαταστάσεις μπορεί

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

να έχουν την ίδια (ή σχεδόν την ίδια) ενέργεια. Στην στοιχειώδη κβαντική μηχανική εξετάζονται οι μακροκαταστάσεις E_n και οι κβαντικές μικροκαταστάσεις $|n>$. Σε πολυατομικά συστήματα, όπως των ατόμων του H_2 και Li, φαίνονται στο Σχ.4.1.



Σχ. 4.1. Ενεργειακές στάθμες (μακροκαταστάσεις) των ατόμων του H_2 και του Li με τους αντίστοιχους εκφυλισμούς τους για την κάθε μία σε παρένθεση (απο τον Kittel: "Thermal Physics").

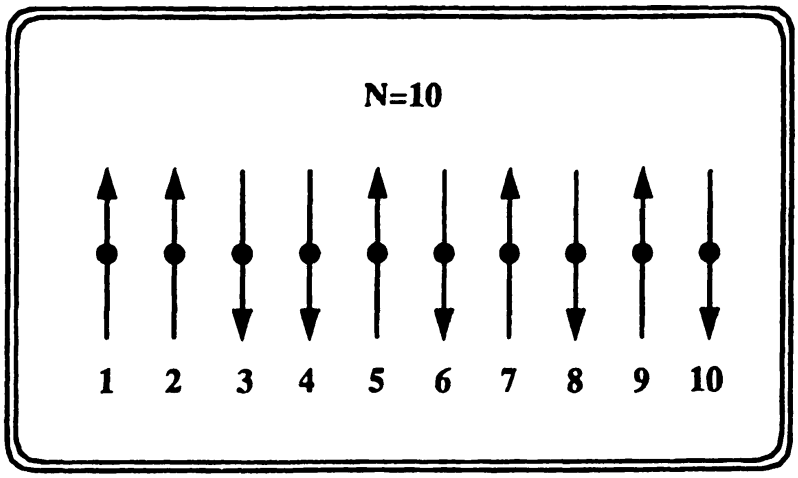
Η ακριβής επίλυση του κλειστού συστήματος των N σπινς θα μας οδηγήσει σε σημαντικά συμπεράσματα που έχουν εφαρμογή και σε άλλα φυσικά συστήματα. Θα βρούμε ακριβώς όλες τις μικροκαταστάσεις και θα υπολογίσουμε τις αντίστοιχες μακροκαταστάσεις και τον εκφυλισμό τους, ενώ στα αποτελέσματα θα αποδοθεί η απαραίτητη φυσική σημασία ενώ θα ελεγχθεί και η συμφωνία τους με το πείραμα.

4.2.1 Το μοντέλο

Το σύστημα μοντέλο των N ανεξάρτητων σπινς φαίνεται στο Σχ.4.2 και αποτελείται απο ένα σύνολο N στοιχειωδών διακρίσιμων μαγνητών σε N σημεία διευθετημένα σε μια γραμμή (μονοδιάστατο πλέγμα). Το μέγεθος της μαγνητικής ροπής $\vec{\mu}_i$ του κάθε στοιχειώδους μαγνήτη i είναι μ και υποθέτουμε ότι κάθε μαγνητική ροπή δείχνει προς τα πάνω ή κάτω (στην κατεύθυνση του z-

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

άξονα). Οταν ο μαγνήτης δείχνει "πάνω" η μαγνητική ροπή είναι +μ και όταν δείχνει "κάτω" είναι −μ. Ενα ηλεκτρόνιο με γωνιακή στροφορμή του σπιν ħ/2 έχει δύο δυνατές κατευθύνσεις της μαγνητικής του ροπής (ή του σπίν) σχετικά με μια σταθερή διεύθυνση ώστε ένα σύστημα που αποτελείται απο ένα τέτοιο σωμάτιο θα έχει δύο διαφορετικές στάσιμες κβαντικές καταστάσεις (μικροκαταστάσεις), μία με το σπιν να δείχνει "πάνω" και μία με το σπιν να δείνει "κάτω". Το πρόβλημα των N σπινς είναι γνωστό ως το μοντέλο του Ising και γίνεται πολύ πιο δύσκολο αν συμπεριληφθούν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπινς της μορφής $-\sum_{ij} J_{ij}\,\mu_i\mu_j$. Στην συνέχεια θα αγνοήσουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπινς.



Σχ. 4.2. Μια μικροκατάσταση κλειστού συστήματος N=10 σπινς (απο τον Kittel: "Thermal Physics").

Σε κάθε πλεγματική θέση i έχουμε

$$\mu_i = +\mu\,, \text{ όταν το σπιν δείχνει } \uparrow \qquad (4.3)$$

$$\mu_i = -\mu\,, \text{ όταν το σπιν δείχνει } \downarrow\,, \qquad (4.4)$$

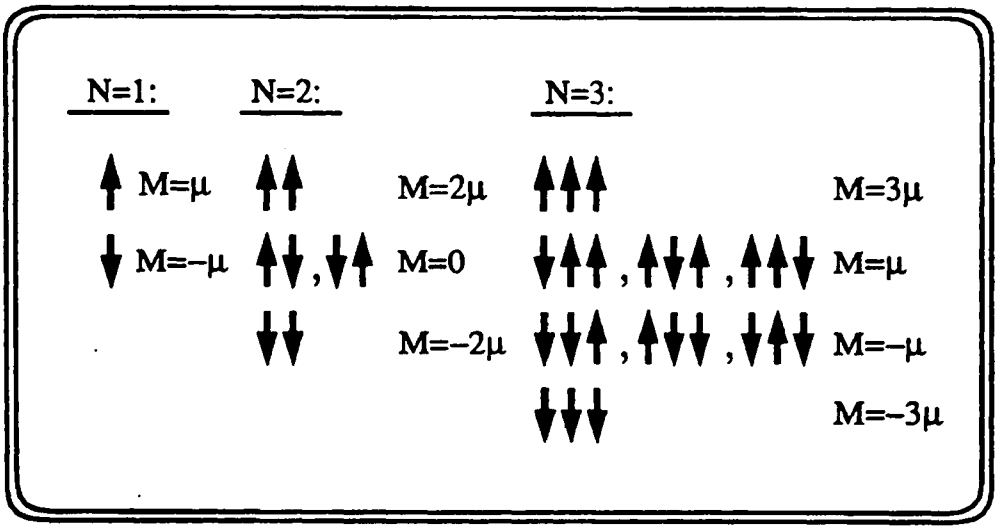
ενώ η πιθανότητα κάθε σπίν να δείχνει ↑ ή ↓ είναι ανεξάρτητη σε διαφορετικές θέσεις. Για σύστημα N σπινς καταμετρούνται συνολικά $\Omega=2^N$ δυνατές διευθετήσεις ή μικροκαταστάσεις του συστήματος που για N=1, 2 και 3 φαίνονται στο σχήμα 4.3, π.χ. για N=3 έχουμε $2^3=8$ μικροκαταστάσεις. Οι μακροκαταστάσεις του συστήματός είναι πολύ λιγότερες και μπορεί να

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

χαρακτηρισθούν απο την συνολική μακροσκοπική μαγνητική ροπή (μαγνήτιση) M με δυνατές τιμές τις

$$M=N\mu,\ (N-2)\mu,\ (N-4)\mu,\ ...,\ (2-N)\mu,\ -N\mu. \qquad (4.5)$$

Οι τιμές της M λαμβάνονται αρχίζοντας με την (μακρο)κατάσταση όπου όλα τα σπινς είναι "πάνω" (τότε M=Nμ) και αντιστρέφοντας τα σπινς ένα-ένα. Οταν όλα τα σπινς δείχνουν "κάτω" τότε M=−Nμ ενώ οι N+1 διαφορετικές τιμές της μαγνήτισης M είναι ακριβώς όσες και οι άμεσα παρατηρήσιμες μακροκαταστάσεις του συστήματος. Απο την τεράστια διαφορά που υπάρχει στο μέγεθος μεταξύ των αριθμών N+1 και $\Omega=2^N$ καθίσταται αναπόφευκτη η ύπαρξη εκφυλισμού (π.χ. Σχ.4.3) με πολλές διαφορετικές μικροκαταστάσεις του να αντιστοιχούν στην ίδια μακροσκοπική ολική ροπή M (μακροκατάσταση) του συστήματος.



Σχ. 4.3. Οι μικροκαταστάσεις συστήματος N=1, 2 και 3 ανεξάρτητων σπινς.

Μια τυχούσα μικροκατάσταση των N σπινς μπορεί να γραφεί και με τον συμβολικό τρόπο $\uparrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3 \downarrow_4 \downarrow_5 \uparrow_6 \downarrow_7 \uparrow_8 \uparrow_9$ ..... που ερμηνεύεται ότι η μαγνητική ροπή στην θέση 1 είναι +μ, στην θέση 2 είναι +μ, στην θέση 3 είναι −μ, στην θέση 4 είναι −μ, και συνεχίζουμε για όλες τις N ροπές. Σαν συνέπεια αυτής της συμβολικής γραφής όλες οι δυνατές μικροκαταστάσεις περιέχονται στο ανάπτυγμα $(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3)$.....π.χ. για N=2 ο πολλαπλασιασμός ορίζεται ως το άθροισμα τεσσάρων όρων που αντιστοιχούν στις τέσσερις μικροκαταστάσεις του Σχ.4.3.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1 \uparrow_2 + \uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2 + \downarrow_1 \downarrow_2. \qquad (4.6)$$

Απο την (4.5) μπορούμε να συμπεράνουμε πως για αυθαίρετο αριθμό N σπινς θα δημιουργηθεί ένα άθροισμα 2^N όρων, όσων και οι μικροκαταστάσεις του συστήματος, όπως για N=2 έχουμε τέσσερεις όρους που αντιστοιχούν στις 4 κβαντικές καταστάσεις, για N=3 οκτώ όρους, κ.λ.π. Το γινόμενο στο αριστερό μέρος της (4.6) είναι μια γεννήτρια συνάρτηση που επιτρέπει με έναν απλό τρόπο να παρουσιάσουμε όλες τις δυνατές καταστάσεις ενός συστήματος.

Παράδειγμα1: Για N=10 σπινς υπάρχουν 10+1=11 τιμές της μαγνήτισης M και συνολικά $\Omega=2^{10}=1024$ μικροκαταστάσεις.

Παράδειγμα:2 Πόσες μικροκαταστάσεις υπάρχουν με ολική ροπή M=Nμ. Πόσες με ολική ροπή M=Nμ − 2μ; **Απάντηση:** μία και N, αντίστοιχα.

4.2.2 Υπολογισμός της συνάρτησης εκφυλισμού $g_N(m)$

Σκοπός μας είναι η απαρίθμηση όλων των μικροκαταστάσεων σε μία δεδομένη μακροκατάσταση, δηλαδή του αριθμού όλων των δυνατών διευθετήσεων των σπινς με ολική μαγνητική ροπή (μακροσκοπική μαγνήτιση)

$$M = 2m\mu \ , \qquad (4.7)$$

όπου ο αριθμός 2m μετράει την περίσσεια των σπίνς που δείχνουν πάνω. Όταν n(↑) σπινς δείχνουν "πάνω" και n(↓) δείχνουν "κάτω" απο τις σχέσεις για τον ολικό αριθμό των σπινς n(↑)+n(↓)=N και τον ορισμό της περίσσειας των σπινς n(↑)−n(↓)=2m προκύπτουν οι αριθμοί $n(\uparrow)=\frac{1}{2}N+m$ και $n(\downarrow)=\frac{1}{2}N-m$ και η μαγνήτιση είναι

$$M = \left[\left(\frac{1}{2} N + m\right) - \left(\frac{1}{2} N - m\right) \right] \mu = 2m\mu. \qquad (4.8)$$

Ο υπολογισμός του αριθμού όλων των μικροκαταστάσεων σε δεδομένη μακροκατάσταση με δείκτη το m δίνεται απο την συνάρτηση εκφυλισμού $g_N(m)$, η οποία υπολογίζεται με την βοήθεια της στοιχειώδους στατιστικής που παρουσιάσαμε στο Κεφ.3.

Μπορούμε να γράψουμε με συνοπτικό τρόπο το γινόμενο παραγόντων $(\uparrow + \downarrow)^N$ για N=2 και =3

$$(\uparrow + \downarrow)^2 = \uparrow\uparrow + 2\uparrow\downarrow + \downarrow\downarrow = \uparrow^2 + 2\uparrow\downarrow + \downarrow^2 \qquad (4.9)$$

$$(\uparrow + \downarrow)^3 = \uparrow\uparrow\uparrow + 3\uparrow\uparrow\downarrow + 3\uparrow\downarrow\downarrow + \downarrow\downarrow\downarrow$$
$$= \uparrow^3 + 3\uparrow^2\downarrow + 3\uparrow\downarrow^2 + \downarrow^3, \qquad (4.10)$$

ώστε χωρίς τους δείκτες θέσης μετράμε 3 και 4 μακροκαταστάσεις για N=2 και 3, αντίστοιχα εκεί που χωρίς να αγνοήσουμε τους δείκτες θέσης μετράμε 4 και 8 μικροκαταστάσεις. Είναι προφανές πως για τις μακροκαταστάσεις δεν μας ενδιαφέρει **ποιά** απο τα σπινς είναι "πάνω" και ποιά "κάτω" αλλά **πόσα** είναι "πάνω" και πόσα "κάτω" ώστε η περίσσεια των σπινς 2m αρκεί.

Στην γενικότερη περίπτωση αυθαίρετου N θα χρησιμοποιήσουμε την έκφραση της άλγεβρας του διωνύμου (που μελετήσαμε ήδη στο Κεφ. 3.3)

$$(x + y)^N = x^N + N\,x^{N-1}\,y + \frac{1}{2}N\,(N-1)\,x^{N-2}\,y^2 + \ldots + N\,x\,y^{N-1} + y^N$$

$$= \sum_{s=0}^{N} \frac{N!}{s!\,(N-s)!}\,x^{N-s}\,y^s \qquad (4.11)$$

όπου με την αντικατάσταση $s=\frac{1}{2}N+m$ έχουμε

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{m=-\frac{N}{2}}^{N/2} g_N(m)\,\uparrow^{1/2N+m}\downarrow^{1/2N-m}, \qquad (4.12)$$

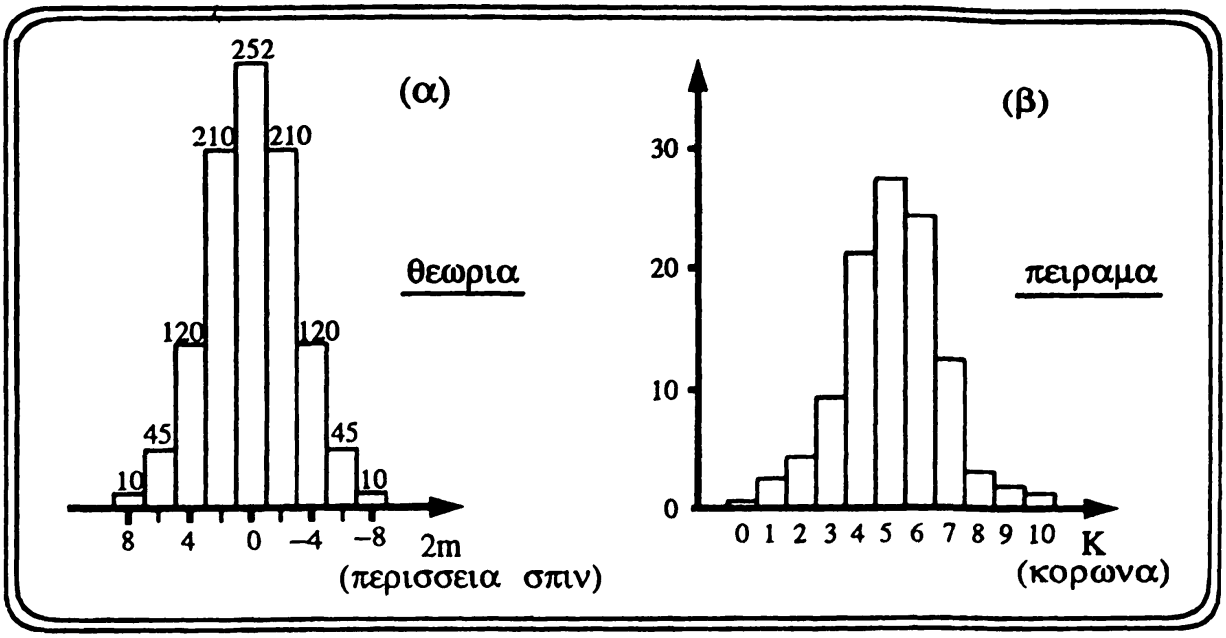
απ' όπου προκύπτει η συνάρτηση εκφυλισμού

$$g_N(m) = C^N_{\frac{N}{2}+m} = \frac{N!}{(N/2+m)!\,(N/2-m)!}, \quad m=-N/2, .., 0, .., N/2, \qquad (4.13)$$

που δίνει τους διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους παίρνουμε $n(\uparrow)=\frac{1}{2}N+m$ πάνω σπινς απο τα N (και επομένως $n(\downarrow)=\frac{1}{2}N-m$). Πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν πως ο συμβολισμός $\uparrow^{1/2N+m}\downarrow^{1/2N-m}$ στην (4.12) δεν ορίζει πλέον μια μικροκατάσταση γιατί καταργήσαμε τους δείκτες θέσης. Ο συντελεστής $g_N(m)$ διαβάζει τον αριθμό των διακριτών μικροκαταστάσεων που έχουν $n(\uparrow)=\frac{1}{2}N+m$ σπινς "πάνω" και $n(\downarrow)=\frac{1}{2}N-m$ σπινς "κάτω" και ολική μαγνητική ροπή

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

M=2mμ. Επομένως με την εξ. (4.13) έχουμε την έκφραση για τον εκφυλισμό $g_N(m)$ της κάθε μακροκατάστασης που χαρακτηρίζεται απο το m.



Σχ. 4.4. (α)**ΘΕΩΡΙΑ:** Οι τιμές της συνάρτησης εκφυλισμου $g_N(m)$ για N=10, όπου 2m είναι η περίσσεια των "πάνω" σπινς και (β)**ΠΕΙΡΑΜΑ:** τα αποτελέσματα των αριθμών για την "κορώνα" K που ήλθαν σε 100 ρίψεις 10 νομισμάτων.

Στο Σχ.4.4(α) παρουσιάζονται οι τιμές της συνάρτησης εκφυλισμού $g_N(m)$ για N=10, όπου το 2m δηλώνει την περίσσεια των "πάνω" σπινς, ενώ στοΣχ.4.4(β) παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα των αριθμών για τις φορές που ήλθε το αποτέλεσμα "κορώνα" K σε ένα "πείραμα" 100 ρίψεων 10 νομισμάτων. Η αντιστοιχία στα δύο προβλήματα είναι προφανής ενώ παρατηρούμε πως η μέγιστη τιμή της συνάρτησης εκφυλισμού $g_N(m)$ λαμβάνεται όταν m=0 ή M(=2mμ)=0.

Άσκηση1: Να δείξετε ότι

$$\sum_{m=-\frac{N}{2}}^{N/2} g_N(m) = 2^N. \qquad (4.14)$$

Λύση: με την κατάλληλη αντικατάσταση στο δεξιό μέλος του διωνυμικού αναπτύγματος της εξ. (4.12) προκύπτει το άθροισμα των $g_N(m)$ ενώ στο αριστερό μέλος ο αριθμός $(1 + 1)^N = 2^N$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Η μέση τιμή της μαγνήτισης <M> είναι

$$<M> = \frac{\sum_{m=-N/2}^{N/2} 2m\mu\, g_N(m)}{\sum_{m=-N/2}^{N/2} g_N(m)} = 0\,, \qquad (4.15)$$

όπως αποδεικνύεται με χρήση της εξ. (4.14), του γεγονότος ότι όλες οι μικροκαταστάσεις έχουν ίδια πιθανότητα να συμβούν και από την αρτιότητα της συνάρτησης $g_N(m)$. Στο ίδιο αποτέλεσμα όμως οδηγούμεθα ευκολώτερα αν προσέξουμε ότι

$$<M> = \sum_{i=1}^{N} <\mu_i> \qquad (4.16)$$

και πάρουμε την μέση τιμή ξεχωριστά σε κάθε θέση οπότε

$$<\mu_i> = \frac{1}{2}\,[\,(+\mu) + (-\mu)] = 0\ , \qquad (4.17)$$

γιατί μ_i=+μ με πιθανότητα 1/2 και −μ με την ίδια πιθανότητα 1/2.

Τις διακυμάνσεις απο την μέση τιμή <M> τις μετράει κατευθείαν η διασπορά $\sigma^2 = <M^2>$ με

$$<M^2> = <\,(\sum_{i=1}^{N} \mu_i)^2\,>$$

$$= <\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \mu_i\,\mu_j> \;=\; \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} <\mu_i\,\mu_j>. \qquad (4.18)$$

Παρατηρούμε ότι στο άθροισμα (4.18) υπάρχουν δύο είδη όρων, για i = j :

$$<\mu_i^2> = \frac{1}{2}[(\mu_i^2) + (-\mu_i^2)] = \mu^2 \qquad (4.19)$$

και για i ≠ j :

$$<\mu_i\mu_j> = 0 \quad . \qquad (4.20)$$

Π.χ. στην περίπτωση N=2 τα αποτελέσματα είναι οι 4 μικροκαταστάσεις

$$\uparrow\uparrow \quad \uparrow\downarrow \quad \downarrow\uparrow \quad \downarrow\downarrow$$

$$\mu^2 \quad -\mu^2 \quad -\mu^2 \quad \mu^2 \qquad (4.21)$$

με την κάθε μια να συμβαίνει με πιθανότητα 1/4. Επομένως εύκολα συμπεραίνουμε (Κεφ. 3.5.) πως

$$<M^2> = N\,\mu^2 \qquad (4.22)$$

και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sigma^2 = <(\Delta M)^2> = <M^2> - <M>^2$$

$$= <M^2> = N\,\mu^2. \qquad (4.23)$$

Η κατανομή των τιμών της μαγνήτισης M είναι πολύ στενή αφού η σχετική διακύμανση, που τώρα ορίζεται (γιατί;) ως

$$\frac{\sqrt{<M^2>}}{M_{max}} = \frac{\sqrt{N}\,\mu}{N\mu} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \qquad (4.24)$$

και με τον πολύ μεγάλο αριθμό σωματίων ($N=10^{24}$) της στατιστικής φυσικής είναι αριθμός της τάξης του 10^{-12}. Συμπεραίνουμε, επομένως, ότι για μεγάλο N η $g_N(m)$ είναι μια συνάρτηση του m συγκεντρωμένη γύρω απο την μέση τιμή $<m>=0$ (είναι πάρα πολύ ψηλή) ώστε το ποσοστό των καταστάσεων που έχουν m ή M διαφορετικά απο μηδέν να είναι, συγκριτικά, εξαιρετικά μικρό.

Άσκηση2: Να αποδειχθεί πως για μεγάλο N η $g_N(m)$ δίνεται απο την κανονική κατανομή (Gauss).

Λύση: με χρήση των σχέσεων με παραγοντικά

$$\ln\left(\frac{N}{2}+m\right)! = \ln\left(\frac{N}{2}\right)! + \sum_{s=1}^{m} \ln\left(\frac{N}{2}+s\right) \qquad (4.25)$$

$$\ln\left(\frac{N}{2}-m\right)! = \ln\left(\frac{N}{2}\right)! - \sum_{s=1}^{m} \ln\left(\frac{N}{2}-s+1\right) \qquad (4.26)$$

και την συνάρτηση εκφυλισμού απο την εξ. (4.13) έχουμε

$$\ln\left(g_N(m)\right) = \ln N! - \ln\left(\frac{N}{2}+m\right)! - \ln\left(\frac{N}{2}-m\right)!$$

$$= \ln\left[\frac{N!}{[(N/2)!]^2}\right] - \sum_{s=1}^{m} \ln\left[\frac{\frac{N}{2}+s}{\frac{N}{2}-s}\right], \qquad (4.27)$$

αφού αντικαταστήσαμε το $N/2 - s + 1$ στην (4.26) με το $N/2 - s$, κάτι που ισχύει για μεγάλο N.

Στην προσέγγιση $m<<N$ το άθροισμα είναι

$$\sum_{s=1}^{m} \ln\left(\frac{1+2s/N}{1-2s/N}\right) \approx \sum_{s=1}^{m} \frac{4s}{N} \qquad (4.28)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και για m>>1 γίνεται προσεγγιστικά $2m^2/N$, άρα

$$\ln g_N(m) = \ln \frac{N!}{[(N/2)!]^2} - \frac{2m^2}{N} \qquad (4.29)$$

ώστε

$$g_N(m) = g_N(0) \exp(-2\, m^2/N) \quad \text{με} \quad g_N(0) = N! / [(N/2)!]^2 \ . \qquad (4.30)$$

Άσκηση3: Να απλοποιηθεί περαιτέρω η σχέση (4.30) στην

$$g_N(m) \approx 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\, e^{-2m^2/N}, \qquad (4.31)$$

με χρήση της προσέγγισης του Stirling. Να αποδειχθεί πως για μεγάλο N μπορεί να ειπωθεί πως η $g_N(m)$ δίνεται μόνο απο την $g_N(0)$(!).

Λύση: με χρήση του προσεγγιστικού τύπου Stirling $N! \approx N^N e^{-N}\sqrt{2\pi N}$, που ισχύει για μεγάλο N, η εξ. (4.30) απλοποιείται. Η απόδειξη προχωράει παίρνοντας τον λογάριθμο της g_N με την προυπόθεση ότι κανείς θα αγνοήσει όρους τάξης 1/N και μεγαλύτερους και λαμβάνεται η εξ. (4.31) που είναι της μορφής της συνάρτησης Gauss. Η μέση τιμή <m> είναι μηδέν ενώ η συνάρτηση (4.31) είναι κανονικοποιημένη στον αριθμό 2^N. Για μεγάλο N ($=10^{22}$) ο αριθμός $g_N(0) \approx 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$ είναι ένας φανταστικά μεγάλος αριθμός (της τάξης $10^{10^{22}}$) που δεν διαφέρει ουσιαστικά απο τον ολικό αριθμό των μικροκαταστάσεων 2^N και η $g_N(m)$ σχεδόν δίνεται μόνο απο τον όρο $g_N(0)$! Με άλλα λόγια δεν παρατηρείται, έχοντας υπ' όψιν αυτούς τους "εξωφρενικά μεγάλους" αριθμούς, καμμία διαφορά αν λάβουμε υπ' όψιν όλους τους όρους της $g_N(m)$ ή μόνο τον πιο πιθανό όρο $g_N(0)$.

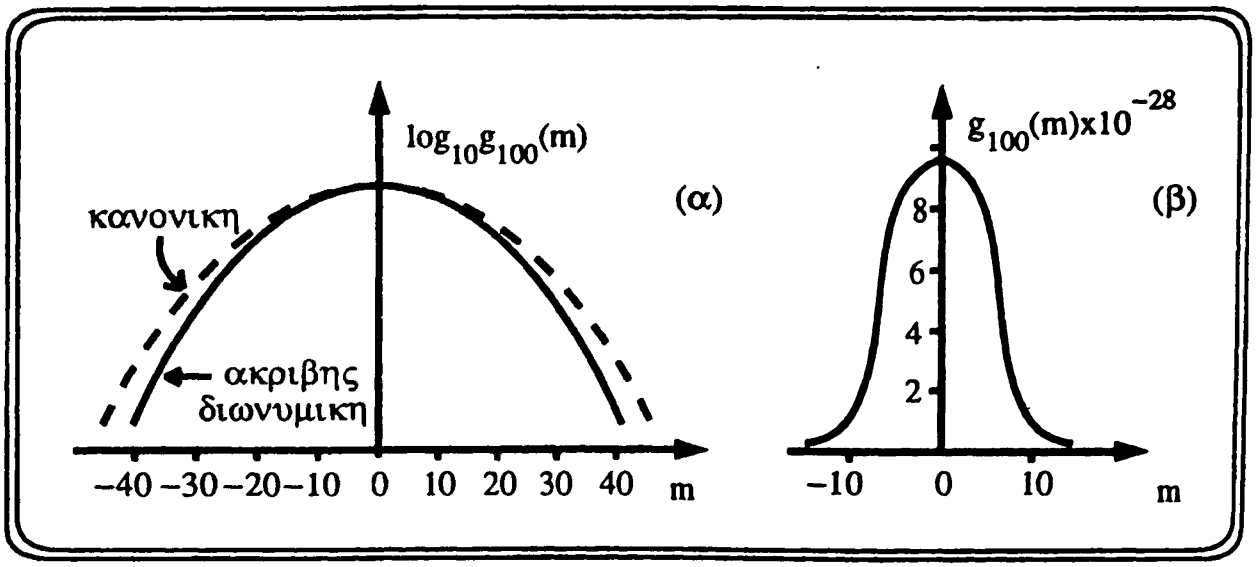
Άσκηση4: Να υπολογισθεί το άθροισμα $\sum_m g_N(m)$ στην προσέγγιση (4.31).

Λύση: το άθροισμα αντικαθίσταται τώρα απο ένα ολοκλήρωμα που έχει όρια τα $-\infty$ και $+\infty$, ώστε

$$\sum_m g_N(m) \approx \int dm\, g_N(m) = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \sqrt{\frac{\pi N}{2}} = 2^N \qquad . \qquad (4.32)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Μεγάλοι και "φανταστικά" μεγάλοι αριθμοί: Παρατηρείστε πως αριθμοί όπως ο αριθμός των σωματίων $N=10^{22}$ είναι πολύ μεγάλοι (22-ψήφιοι) αλλά αριθμοί όπως ο εκφυλισμός $\Omega=2^N \approx (2^{3.3})^{(1/3.3)N} \approx 10^{10^{22}}$ είναι αφάνταστα μεγάλοι, (ή εκθετικά μεγάλοι 10^{22}-ψήφιοι αριθμοί!). Οι ιδιότητες τέτοιων μεγάλων αριθμών είναι πολύ σημαντικές στην στατιστική φυσική. Οι μεγάλοι αριθμοί, της τάξης του N, μετρούν τις μακροκαταστάσεις (ή θερμοδυναμικές καταστάσεις) ενός κλειστού συστήματος ενώ οι φανταστικά μεγάλοι αριθμοί τις μικροκαταστάσεις (στατιστικές καταστάσεις) του ίδιου συστήματος.



Σχ. 4.5. Σύγκριση της συνάρτησης εκφυλισμού $g_N(m)$ με την προσέγγιση Gauss (4.31) για N=100, όπου 2m είναι η περίσσεια των "πάνω" σπινς, (α) σε λογ-λογ κλίμακα και (β) σε γραμική κλίμακα.

Άσκηση5: Να εκτιμήσετε την ποσοστική διαφορά μεταξύ των αριθμών $g_N(0) \approx 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$ και $\Omega = \sum_m g_N(m) = 2^N$ όταν ο N είναι μεγάλος αριθμός.

Λύση: οι λογάριθμοι αυτών των αριθμών είναι

$$\ln\left(\sum_m g_N(m)\right) = N \ln 2 \qquad (4.33)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και $$\ln\left(g_N(0)\right) = \ln\left(2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}}\right) = N\ln 2 - \frac{1}{2}\ln\frac{\pi N}{2}, \qquad (4.34)$$

αντίστοιχα. Επομένως η ποσοστιαία διαφορά μεταξύ των δύο εκφράσεων εκτιμάται απο τον λόγο

$$\frac{\ln(2^N) - \ln\left(g_N(0)\right)}{\ln(2^N)} \sim \frac{\ln N}{N} \qquad (4.35)$$

που μετράει το ποσοστό των μικροκαταστάσεων εκτός της μακροκατάστασης m=0 δια του συνολικού αριθμού. Ο λόγος στην εξ. (4.35) τείνει στο μηδέν ($\to 0$) για μεγάλο N αφού ο λογάριθμος αυξάνει πάντα πιο αργά απο το N. Στην περίπτωση που $N=10^{22}$ η ποσοστική απόκλιση (4.35) θα είναι περίπου $\sim \frac{70}{10^{22}}$ $\sim 10^{-20} \to 0$. Άρα δεν υπάρχει διαφορά αν λάβουμε υπ' όψη όλους τους όρους της $g_N(m)$ ή τον πιό πιθανό όρο $g_N(0)$, εφ' όσον πρόκειται για δύο τόσο ασυνήθιστα μεγάλους αριθμούς με συγκριτικά αμελητέες διαφορές.

4.2.3 Μακροκαταστάσεις και μικροκαταστάσεις κλειστού συστήματος

Η ενέργεια ενός σπιν i στο μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ δίνεται απο το εσωτερικό γινόμενο $\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$ και αφού $\mu_i=\mu$ όταν το σπιν δείχνει "πάνω" και $-\mu$ όταν δείχνει "κάτω" στην κατεύθυνση του z-άξονα, ενώ το πεδίο $\vec{B}$ δείχνει προς τα "πάνω" στον z-άξονα, $E_i = -\mu B$ ή $+\mu B$, αντίστοιχα.

2m	M(=2mμ)	E(m)/μB	αντιστοιχουν	$g_6(m)$	κατ/σεις	$\ln(g_6(m))$
−6	−6μ	6	——— ↕ ΔE	1	$\uparrow^0\downarrow^6$	0.00
−4	−4μ	4	———	6	$\uparrow^1\downarrow^5$	1.79
−2	−2μ	2	———	15	$\uparrow^2\downarrow^4$	2.71
0	0	0	———	20	$\uparrow^3\downarrow^3$	3.00
2	2μ	−2	———	15	$\uparrow^4\downarrow^2$	2.71
4	4μ	−4	———	6	$\uparrow^5\downarrow^1$	1.79
6	6μ	−6	———	1	$\uparrow^6\downarrow^0$	0.00

Σχ. 4.6. Οι ενεργειακές στάθμες (μακρο) και οι κβαντικές καταστάσεις (μικρο), που χαρακτηρίζουν το κλειστό σύστημα των N-σπινς στο πεδίο $\vec{B}$ για N=6. Καταγράφονται συνολικά N+1=7 μακροκαταστάσεις και 2^6=64 μικροκαταστάσεις. Η κατάσταση ισορροπίας με περίσσεια 2m=0 αντιστοιχεί στον μεγαλύτερο εκφυλισμό g και την μεγαλύτερη εντροπία S.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επομένως το κλειστό σύστημα των N-σπινς στο κατακόρυφο μαγνητικό πεδίο $\vec{B}$ αποτελείται απο N+1 μακροκαταστάσεις που χαρακτηρίζονται είτε απο το ήμισυ της περίσσειας των σπινς m ή την μαγνήτιση M = (n(↑)μ – n(↓))μ που είναι ίση με την διαφορά της συνολικής "πάνω" ροπής n(↑)μ και της "κάτω" n(↓)μ αλλά ισοδύναμα και με την ολική ενέργεια

$$E = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = -B \sum_i \mu_i = -2\, m\, \mu B = -B\, M. \qquad (4.36)$$

Παράδειγμα: για N=6 στην στάθμη με ενέργεια E=4μB (ή m=–2 ή M=–4μ) αντιστοιχούν 6 κβαντικές μικροκαταστάσεις, όσοι ακριβώς είναι και οι συνδυασμοί που δίνουν ένα σπιν "πάνω" και 5 σπιν "κάτω" δηλαδή $\frac{6!}{1!5!} = 6$ συνολικά. Με τον συμβολικό τρόπο γράφουμε πως η μακροκατάσταση $\uparrow^1\downarrow^5$ αντιστοιχεί στις έξη ↑↓↓↓↓↓, ↓↑↓↓↓↓, ↓↓↑↓↓↓, ↓↓↓↑↓↓, ↓↓↓↑↓↓, ↓↓↓↓↑↓, ↓↓↓↓↓↑ μικροκαταστάσεις.

Επομένως η κάθε ενεργειακή στάθμη αποτελεί και μια μακροκατάσταση του συστήματος, που μπορεί να χαρακτηρισθεί είτε απο τις τιμές της ενέργειας E (=–2mμB) ή της μαγνήτισης M(=2mμ) ή της μισής περίσσειας m για ορισμένο αριθμό σπινς N και σε σταθερό πεδίο $\vec{B}$. Προφανώς για να ορισθεί μια μακροκατάσταση αρκούν οι ανεξάρτητες μεταβλητές N, B και E ή ισοδύναμα οι N, B και m, κ.λ.π. ενώ σε κάθε μία μακροκατάσταση αντιστοιχούν $g_N(m)$ μικροκαταστάσεις σε σταθερό πεδίο B. Οι διακριτές ενεργειακές στάθμες είναι ισαπέχουσες ενώ σε κάθε μία απο αυτές με δεδομένη ενέργεια E αντιστοιχούν $g_N(E)$ κβαντικές μικροκαταστάσεις, ώστε έχουμε $g_N(E)$ διαφορετικές διευθετήσεις (συνδυασμούς) των N-σπινς που δίνουν την ίδια ολική ενέργεια E(m). Η σταθερή διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών είναι ίση με E(m)–E(m+1) =2μB.

Ο εκθετικά μεγάλος αριθμός απο μικροκαταστάσεις (της τάξης μεγέθους 2^N ανά μονάδα ενέργειας) ισχύει και για πιο ρεαλιστικά συστήματα με συνεχές ενεργειακό φάσμα. Επομένως η τυπική ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο διαδοχικών ενεργειακών σταθμών είναι συνήθως εκθετικά μικρή με

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αποτέλεσμα να μην μπορούμε να σταθεροποιήσουμε με ακρίβεια την ενέργεια του συστήματός μας. Αυτό οφείλεται στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις με τον έξω κόσμο (μη τέλεια μόνωση) αλλά και λόγω της αρχής της αβεβαιότητας $\Delta E\,\Delta t \approx h$ (Κεφ. 1.2). Π.χ. για $N=10^{22}$ η χρονική διάρκεια κβαντικής μέτρησης μιας μικροκατάστασης θα ήταν ένας αριθμός με 10^{22} ψηφία ($\Delta t \approx e^N \approx e^{10^{22}}$) που είναι ένας άπειρα μεγάλος χρόνος σε σχέση με την ηλικία του σύμπαντος (10^{18} secs: αριθμός με 18 ψηφία)! Άρα η ενέργεια του κλειστού συστήματος είναι στην πράξη σταθερή μόνο σε μια περιοχή εύρους ΔE που η ακριβής τιμή του δεν είναι σημαντική.

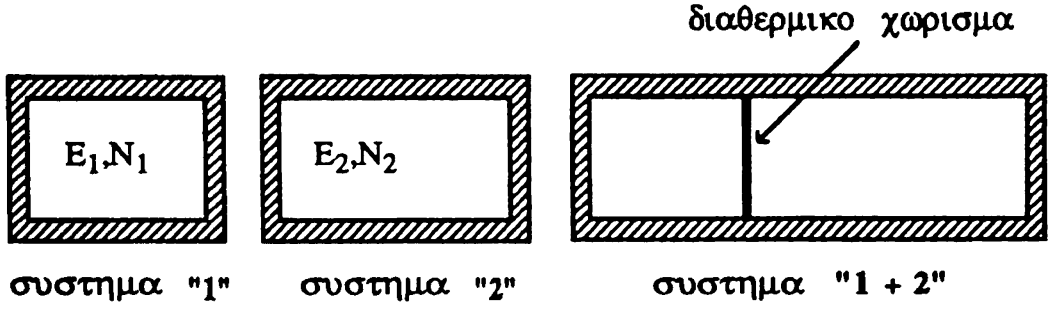
4. 3 Ο 2ος νόμος της θερμοδυναμικής

4.3.1 Δύο κλειστά συστήματα σε θερμική επαφή

Έστω δύο συστήματα, ένα με N_1 σωμάτια και ενέργεια E_1 το άλλο με N_2 σωμάτια και ενέργεια E_2, έρχονται σε θερμική επαφή ώστε να επιτρέπεται η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ τους όχι όμως και σωματίων. Τα φαινόμενα που προκύπτουν σε μια διαχυτική επαφή όπου επιτρέπεται και η ανταλλαγή μάζας (σωματίων) θα μας απασχολήσουν αργότερα. Τώρα επειδή η συνδυασμένη συσκευή των "1" και "2" είναι απομονωμένη απο τον έξω κόσμο η ολική ενέργεια

$$E = E_1 + E_2\,, \tag{4.37}$$

θα παραμένει σταθερή.



Σχ.4.7. Τα συστήματα "1" και "2" 'ερχονται σε θερμική επαφή και αποτελούν το σύστημα "1+2"

Το διαθερμικό χώρισμα επιτρέπει την ανταλλαγή μιας πάρα πολύ μικρής ενέργειας μεταξύ των "1+2" λόγω ασθενών αλληλεπιδράσεων των σωματίων

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

που συμβαίνουν κοντά στο χώρισμα. Προκύπτει, επομένως, το άμεσο ερώτημα που αφορά την διαίρεση της ενέργειας στα συστήματα "1" και "2" όταν τα δυο συστήματα έλθουν σε θερμική επαφή.

Με την επαφή των "1" και "2" θα γίνουν ασφαλώς ανταλλαγές ενέργειας μεταξύ τους και απο E_1 και E_2 που ήταν αρχικά οι ενέργειες για τα κλειστά συστήματα "1" και "2" θα υπάρξουν πολλοί νέοι καταμερισμοί, π.χ. E'_1 και E'_2, E''_1 και E''_2 κ.λ.π., πάντα όμως ώστε η ολική ενέργεια $E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 = E''_1 + E''_2 = \ldots$ να μένει σταθερή. Μπορεί να αποδειχθεί (Ασκήσεις 2 και 4 στο τέλος του Κεφ. 4) πώς ο πιο πιθανός καταμερισμός των ενεργειών πρέπει να είναι αυτός που οδηγεί το συνδυασμένο σύστημα των "1" και "2" στην μακροκατάσταση με τον μεγαλύτερο ολικό αριθμό μικροκαταστάσεων, ένα αποτέλεσμα που αποτελεί άμεση συνέπεια του γεγονότος πως όλες οι μικροκαταστάσεις είναι ισοπίθανες.

Για να βρούμε τον μέγιστο αριθμό των μικροκαταστάσεων της συνδυασμένης συσκευής που είναι συνεπής με την σωστή διαίρεση θεωρείστε τα συστήματα των N-σπινς

<u>Σύστημα "1"</u>	<u>Σύστημα "2"</u>
N_1 και m_1	N_2 και m_2
$M_1=2m_1\mu$	$M_2=2m_2\mu$
$E_1=-M_1B$	$E_2=-M_2B$

με ολική μισή περίσσεια σπινς $m=m_1+m_2$ και ολική ενέργεια $E= E_1+E_2$, ενώ οι αριθμοί των σπινς N_1 και N_2 στα συστήματα "1" και "2" παραμένουν σταθεροί. Το ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι: "ποιά είναι η συνάρτηση εκφυλισμού για το ολικό σύστημα "1+2" με ενέργεια E και περίσσεια των σπινς 2m"; Με άλλα λόγια, επιθυμούμε να μετρήσουμε τον εκφυλισμό $g_N(m)$ της μακροκατάστασης που χαρακτηρίζεται απο το m (ή ισοδύναμα απο την ολική E) του συνδυασμένου συστήματος.

Ο εκφυλισμός για το ολικό σύστημα "1+2" είναι

$$g_N(m) = \sum_{m_1} g^{(1)}_{N_1}(m_1)\, g^{(2)}_{N_2}(m-m_1), \quad m_1=-N_1/2, \ldots, 0, \ldots, N_1/2. \qquad (4.38)$$

με το άθροισμα των γινομένων στην εξ. (4.38) να προκύπτει επειδή κάθε μικροκατάσταση του συστήματος "1" θα συνδυασθεί απαραιτήτως με όλες τις μικροκαταστάσεις του συστήματος "2". Αν χρησιμοποιήσουμε τις προηγούμενες εκφράσεις για τις $g^{(i)}_{N_i}(m_i)$, i=1,2, (εξ.4.12)

$$g^{(1)}_{N_1}(m_1)\, g^{(2)}_{N_2}(m_2) \approx g^{(1)}_{N_1}(0)\, g^{(2)}_{N_2}(0) \exp\left\{ -\frac{2\, m_1^2}{N_1} - \frac{2(m-m_1)^2}{N_2} \right\}, \quad (4.39)$$

το γινόμενο (4.39) έχει μέγιστο όταν ο $\frac{2\, m_1^2}{N_1} + \frac{2(m-m_1)^2}{N_2}$ παίρνει την ελάχιστη τιμή του. Αυτό συμβαίνει για την τελική διαμέριση των τιμών m=. . . $= \hat{m}_1 + \hat{m}_2$ που υπακούει στην συνθήκη

$$\frac{\hat{m}_1}{N_1} = \frac{m-\hat{m}_1}{N_2} = \frac{\hat{m}_2}{N_2} \quad (4.40)$$

ή όταν η μαγνήτιση ανά σπιν $\frac{M_i}{N_i} = \frac{2m_i\mu}{N_i}$, i=1,2, είναι η ίδια και στα δύο συστήματα.

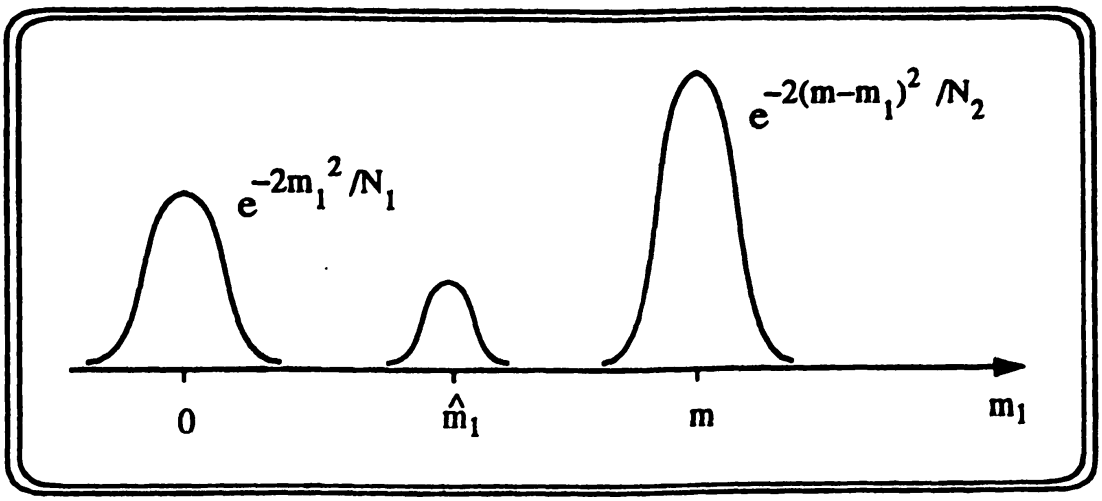
Στο ακρότατο $m=\hat{m}_1+\hat{m}_2$

$$(g^{(1)}\, g^{(2)})_{max} \approx g^{(1)}(0)\, g^{(2)}(0) \exp(-2m^2/N), \quad (4.41)$$

με $N=N_1+N_2$.Το γινόμενο $g^{(1)}\, g^{(2)}$ υπολογίζεται στην άσκηση 2 για m_1 κοντά στο $\hat{m}_1$. Με την αντικατάσταση $m_1=\hat{m}_1+\delta$ ισχύει

$$g^{(1)}_{N_1}(\hat{m}_1+\delta)\, g^{(2)}_{N_2}(m-\hat{m}_1-\delta) \approx (g^{(1)}\, g^{(2)})_{max} \exp\left[-2\delta^2 \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) \right] \quad (4.42)$$

και η κατανομή του γινομένου στην εξ. (4.42) είναι πάλι η Gauss συγκεντρωμένη γύρω απο την μέγιστη τιμή (Σχ. 4.8) που λαμβάνεται όταν δ=0 ή $m_1=m_1$.



Σχ.4.8. Οι συναρτήσεις εκφυλισμού $g_{N_1}^{(1)}$, $g_{N_2}^{(2)}$ και $g_{N_1}^{(1)}\, g_{N_2}^{(2)}$.

Παρατηρείστε ότι οι διακυμάνσεις στην ενέργεια E_1 του συστήματος "1" είναι πολύ μικρές, έστω κι αν αυτό ανταλλάσσει ενέργεια με το "2" αφού για $\delta = m_1 - \hat{m}_1$

$$<E_1> = -2\ \hat{m}_1\ B\mu \tag{4.43}$$

και

$$<(\Delta E_1)^2> = (2B\mu)^2 <(\Delta m_1)^2> = (2B\mu)^2 <\delta^2>$$
$$= (B\mu)^2 \left(\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}\right) \tag{4.44}$$

Το αποτέλεσμα της εξ. (4.44) συνεπάγεται την* ποσοστική απόκλιση

$$\frac{<(\Delta E_1)>^{1/2}}{<E_1>} \propto \frac{B\mu \sqrt{N_1 N_2}}{\sqrt{(N_1 + N_2)}} \frac{1}{N_1} \sim \frac{1}{\sqrt{N_1}} \quad . \tag{4.45}$$

Επειδή $<E_1> \sim N_1$ αρκεί ο N_2 να μην είναι κατά πολύ μικρότερος του N_1 για να παρατηρούνται μικρές διακυμάνσεις. Το αποτέλεσμα (4.45) είναι σωστό ακόμη και στο άλλο όριο που ο λόγος μεγέθους των δύο συστημάτων $\frac{N_2}{N_1} \to \infty$ οπότε και το σύστημα "2" είναι γνωστό σαν "λουτρό" θερμότητας (Κεφ.5).

---

*"συνηθισμένη πλέον"

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παράδειγμα1: Υπενθυμίζεται η άσκηση 3 στο τέλος του Κεφαλαίου όπου $N_1=N_2=10^{22}$ και $\delta=2\cdot10^{12}$. Η πιθανότητα για να έχουμε την μικρή διακύμανση $\frac{\delta}{N_1}\sim 2\cdot10^{-10}$ απο την κατάσταση ισορροπίας ($\delta=0$) είναι γι' αυτό το σύστημα

$$\frac{(g^{(1)}\,g^{(2)})_\delta}{(g^{(1)}\,g^{(2)})_{max}} = \exp\left[-2\,\delta^2\left(\frac{1}{N_1}+\frac{1}{N_2}\right)\right] \sim e^{-400} \sim 10^{-173}. \qquad (4.46)$$

Αν επιπλέον το κάθε σπιν αλλάζει φορά σε 10^{-12}sec το σύστημα θα αλλάζει $10^{22}\text{x}10^{12}=10^{34}$ φορές το sec και στην ζωή του σύμπαντος ($\sim10^{18}$sec) θα περάσει συνολικά απο 10^{52} διευθετήσεις (μικροκαταστάσεις) των σπινς.
Επομένως η πιθανότητα να παρατηρηθεί αυτή η διακύμανση στην ηλικία του σύμπαντος είναι τώρα $\sim10^{-121}$, και παρατηρούμε πως ο αριθμός της εξ. (4.46) δεν επηρεάσθηκε σημαντικά πράγμα που σημαίνει πως μια τέτοια διακύμανση, παρ' όλο μη μηδενικής πιθανότητας, δεν θα συμβεί ΠΟΤΕ.

Συμπέρασμα: Η θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας είναι η πιο πιθανή μακροκατάσταση και αφού το σύστημα φθάσει σ' αυτήν δεν παρατηρούνται πλέον μεγάλες διακυμάνσεις. Οι διακυμάνσεις απο την κατάσταση ισορροπίας έχουν φανταστικά μικρή πιθανότητά τους να συμβούν, σε σχέση με την ηλικία του σύμπαντος.

Παράδειγμα2: Η εντροπία της συσκευής "1" και "2" (άσκηση 4) όταν $N_1=N_2=\frac{N}{2}$ είναι

$$S = k_B \ln g_N(m) = k_B \ln (g^{(1)}\,g^{(2)})_{max} + \frac{k_B}{2}\ln(\pi N/8), \qquad (4.47)$$

και αφού $\ln (g^{(1)}\,g^{(2)})_{max} \sim N$ ο δεύτερος όρος ($\sim\ln N$), μπορεί και να αγνοηθεί. Άρα

$$S = k_B \ln (g^{(1)}\,g^{(2)})_{max} = k_B\left[\ln g^{(1)}_{N_1}(m_1) + \ln g^{(2)}_{N_2}(m_2)\right]$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= S_1 + S_2 \ , \qquad (4.48)$$

όπου S_1 είναι η εντροπία του "1" με την m_1 να παίρνει την πιο πιθανή της τιμή $\hat{m}_1$ και το ίδιο βέβαια ισχύει και για την S_2. Επομένως η εντροπία του συνδυασμένου συτήματος δύο κλειστών συστημάτων είναι, στο όριο του μεγάλου N, ίση με το άθροισμα των εντροπιών των μερών απο τα οποία αυτό αποτελείται.

Άσκηση: Γιατί δεν αρκεί ο εκφυλισμός g μιας μακροκατάστασης για να περιγράψει το κλειστό σύστημα και πρέπει να θεωρήσουμε την εντροπία $S = k_B \ln g$; **Απάντηση:** Με την S εξασφαλίζεται και η προσθετικότητα των εντροπιών για δύο ανεξάρτητα συστήματα αφού ο ολικός εκφυλισμός είναι το γινόμενο των εκφυλισμών ενώ η προσθετικότητα εξασφαλίζεται μόνο με τον λογάριθμο.

4.3.2 Γενίκευση και για άλλα κλειστά συστήματα

Μπορούμε τώρα να γενικεύσουμε τα συμπεράσματά μας και σε άλλα συστήματα. Αντί να χαρακτηρίζουμε τις μακροκαταστάσεις με το ήμισυ της περίσσειας m_i χρησιμοποιούμε τις ενέργειες E_i, i=1,2, ώστε σε αναλογία με την (4.38)

$$g_N(E) = \sum_{E_1} g^{(1)}_{N_1}(E_1)\, g^{(2)}_{N_2}(E - E_1) \ , \qquad (4.49)$$

η οποία πάλι κυριαρχείται απο τον μεγαλύτερο όρο στο άθροισμα που είναι στην κατάσταση ισορροπίας το μέγιστο απο τα γινομένα $g^{(1)}_{N_1}(E_1)\, g^{(2)}_{N_2}(E - E_1)$. Αυτό συμβαίνει, προφανώς, όταν

$$\frac{\partial g^{(1)}}{\partial E_1}\, g^{(2)} + g^{(1)} \frac{\partial g^{(2)}}{\partial E_1} = 0 \ , \qquad (4.50)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αλλά αφού $E_2=E-E_1$ με την E σταθερή $\frac{\partial g^{(2)}}{\partial E_1} = -\frac{\partial g^{(2)}}{\partial E_2}$ ώστε αν διαιρέσουμε την (4.50) με $g^{(1)} g^{(2)}$ προκύπτει

$$\frac{1}{g^{(1)}} \frac{\partial g^{(1)}}{\partial E_1} = \frac{1}{g^{(2)}} \frac{\partial g^{(2)}}{\partial E_2} \quad , \tag{4.51}$$

που οδηγεί (όπως και στο Κεφ. 2.5) στην ισότητα

$$k_B \frac{\partial}{\partial E_1} \ln g^{(1)} = k_B \frac{\partial}{\partial E_2} \ln g^{(2)} \tag{4.52}$$

αλλά και την ισότητα των παραγώγων

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad . \tag{4.53}$$

Σύμφωνα με τον ορισμό της απόλυτης θερμοκρασίας (Κεφ.2.5)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \tag{4.54}$$

συμπεραίνουμε απο την (4.53) πως αν δύο σώματα που μπορεί να ανταλλάξουν ενέργεια είναι σε θερμική ισορροπία οι θερμοκρασίες τους εξισώνονται σε συμφωνία με τον μηδενικό νόμο της θερμοδυναμικής. Παρατηρούμε ότι τον σημαντικό ρόλο παίζει πλέον ο λογάριθμος του αριθμού των επιτρεπτών καταστάσεων παρά η συνάρτηση εκφυλισμού g απο μόνη της. Η αντίστοιχη θερμοδυναμική εντροπία S που ορίζεται από

$$S = k_B \ln g(E) = k_B \ln \left[\sum g^{(1)}(E_1)\, g^{(2)}(E - E_1) \right] \quad , \tag{4.55}$$

και είναι ίση, σε μια πολύ καλή προσέγγιση, μόνο με τον μέγιστο όρο

$$S = k_B \ln \left[g^{(1)}(E_1))\, g^{(2)}(E - E_1) \right]_{max} . \tag{4.56}$$

Για να οδηγηθούμε απο την (4.55) στην (4.56) αγνοούμε τις ασήμαντης πιθανότητας (φανταστικά μικρός αριθμός) μικρές διακυμάνσεις (σχετικού μεγέθους $\sim 1/\sqrt{N}$) γύρω απο την κατάσταση ισορροπίας.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Με τον ορισμό της εντροπίας S παρατηρούμε πως πριν επιτρέψουμε την θερμική επαφή δύο συστημάτων το σύστημα είναι σε μια κατάσταση μη-ισορροπίας. Η S είναι μικρότερη εξ' ορισμού σ' αυτήν την κατάσταση μη-ισορροπίας απ' ότι στην κατάσταση ισορροπίας και οι αρχικές ενέργειες είναι επίσης διαφορετικές απο τις τιμές στην ισορροπία. Αλλά επειδή η S δίνεται απο τον λογάριθμο του αριθμού των επιτρεπτών καταστάσεων, για μια ορισμένη κατανομή της ολικής ενέργειας E, και αφού οι μικροσκοπικές καταστάσεις είναι ισοπίθανες θα περιμένουμε ότι η ενεργειακή κατανομή των E_1 και $E-E_1$ θα αλλάξει σταδιακά έτσι ώστε να αυξάνει ο αριθμός των μικροκαταστάσεων που την αποτελούν. Επομένως και η S θα αυξάνει μέχρι να πάρει την μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας. Άρα, σύμφωνα με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο η εντροπία ενός κλειστού συστήματος αυξάνει συνεχώς και παίρνει την μέγιστη τιμή της στην κατάσταση ισορροπίας.

Άσκηση: Να δείξετε με παρόμοια επιχειρήματα και τον ορισμό της πίεσης απο το Κεφ. 2.5 ότι στην πιό πιθανή διαμέριση οι πιέσεις εξισώνονται.

4.3.2 Δύο κλειστά συστήματα σε θερμική και διαχυτική επαφή

Αν τα δύο συστήματα είναι εκτός απο θερμική και σε διαχυτική επαφή (ανταλλάσσουν και σωμάτια ώστε οι αριθμοί N_1 και N_2 να μην είναι σταθεροί αλλά να μεταβάλλονται) μεγιστοποιούμε την $g^{(1)}_{N_1}(E_1)\, g^{(2)}_{N_2}(E - E_1)$ με τις συνθήκες

$$E = E_1 + E_2 \tag{4.57}$$

$$N = N_1 + N_2 \tag{4.58}$$

ώστε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{dg}{g} = \left[\frac{1}{g^{(1)}} \left(\frac{\partial g^{(1)}}{\partial N_1} \right)_{E_1} - \frac{1}{g^{(2)}} \left(\frac{\partial g^{(2)}}{\partial N_2} \right)_{E_2} \right] dN_1$$

$$+ \left[\frac{1}{g^{(1)}} \left(\frac{\partial g^{(1)}}{\partial E_1} \right)_{N_1} - \frac{1}{g^{(2)}} \left(\frac{\partial g^{(2)}}{\partial E_2} \right)_{N_2} \right] dE_1 = 0. \qquad (4.59)$$

Ο συντελεστής του dE_1 είναι μηδέν στην κατάσταση ισορροπίας και μας δίνει $T_1=T_2$ ενώ ο συντελεστής του dN_1 είναι μηδέν όταν

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{V_1,E_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{V_2,E_2} , \qquad (4.60)$$

και αν θυμηθούμε τον ορισμό του χημικού δυναμικού μ απο την σχέση του Κεφ.2.5

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \qquad (4.61)$$

μαζί με την $T_1=T_2$ στην κατάσταση ισορροπίας προκύπτει και η εξίσωση των χημικών δυναμικών $\mu_1=\mu_2$.

Ανακεφαλαίωση (τι μάθαμε):

(i). Αν η ολική ενέργεια είναι σταθερή και κατανέμεται σε διάφορα μέρη η πιό πιθανή διανομή θα είναι αυτή που θα έχει ίσες θερμοκρασίες σε όλα τα μέρη.

(ii). Αν ο ολικός όγκος είναι σταθερός και χωρίζεται σε διάφορα μέρη η πιό πιθανή διαίρεση θα είναι αυτή που θα έχει ίσες πιέσεις σε όλα τα μέρη.

(iii). Αν ο σταθερός ολικός αριθμός σωματίων κατανέμεται σε διάφορα μέρη η πιό πιθανή διανομή θα είναι αυτή που θα έχει ίσα χημικά δυναμικά σε όλα τα μέρη.

4. 4 Αρνητική θερμοκρασία

Απο την κατανομή του Gauss (εξ. 4.31) για την συνάρτηση εκφυλισμού $g_N(m)$ προκύπτει ότι η εντροπία κλειστού συστήματος είναι η

$$S_N(E) = k_B \ln g_N(E)$$

$$= k_B \ln g_N(0) - k_B 2 (-E/2\mu B)^2/N$$

$$= S_N(0) - k_B \frac{E^2}{2(\mu B)^2 N} \quad , \tag{4.62}$$

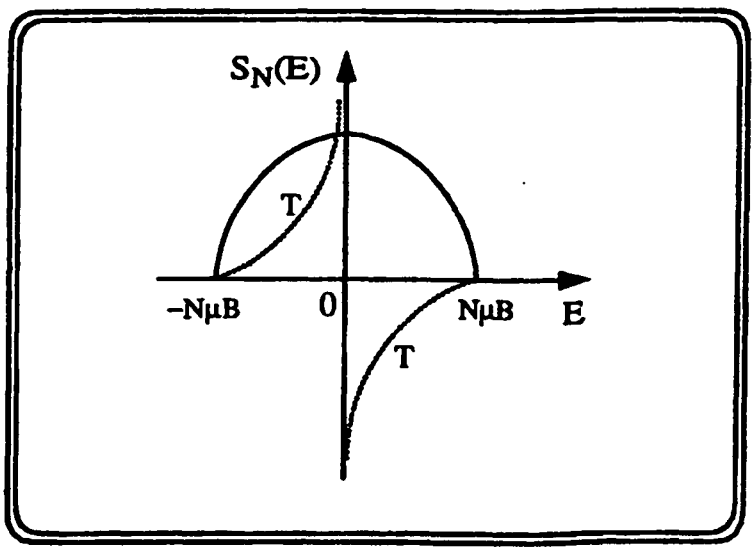
όπου η περίσσεια των σπινς 2m αντικαταστάθηκε απο την ενέργεια E=−2mμB, ενώ η (4.62) ισχύει όχι πολύ μακριά απο την κατάσταση ισορροπίας. Απο τον ορισμό της θερμοκρασίας (4.54) και την εντροπία (4.20) :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = -k_B \frac{E}{(\mu B)^2 N} \tag{4.63}$$

ώστε

$$E(T) = -\frac{N(\mu B)^2}{k_B T} \quad . \tag{4.64}$$

Το πλήρες πρόβλημα με την συνάρτηση εκφυλισμού (4.13), χωρίς την χρήση της προσέγγισης (4.31), αντιμετωπίζεται στην άσκηση 5 στο τέλος του Κεφ. 4. για το κλειστό στο σύστημα των N-σπινς.



Σχ.4.9.Η εντροπία S και η θερμοκρασία T σαν συναρτηση της ενέργειας για το επιλύσιμο σύστημα των N σπινς. Ποία είναι η κατασταση ισορροπίας; Να δείξετε την περιοχή ενεργειών που αντιστοιχούν σε αρνητική απόλυτη T.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Προφανώς (Σχ. 4.9) για το ίδιο σύστημα στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε M=E=0 (αφού σε αυτήν την μακροκατάσταση αντιστοιχεί ο μεγαλύτερος αριθμός μικροκαταστάσεων) ενώ οι ακραίες τιμές της ενέργειας E είναι οι ±NμB.

Είναι όμως η απόλυτη θερμοκρασία T πάντα θετική; Στην περίπτωση του κλειστού συστήματος των N σπινς η απάντηση είναι όχι αφού όταν περισσότερα απο τα μισά σπινς είναι αντιπαράλληλα προς το πεδίο $\vec{B}$ παρατηρείται αρνητική απόλυτη T. Απο το Σχ.4.9 όπου δείχνεται η $S_N(E)$ συναρτήσει της E η ελάχιστη αρνητική τιμή της E είναι η −NμB που συμβαίνει στην περίπτωση πού όλα τα σπινς δείχνουν "πάνω" (ίδια με το $\vec{B}$) ενώ η μέγιστη τιμή είναι η +NμB όταν όλα τα σπινς δείχνουν "κάτω" (αντιπαράλληλα στο $\vec{B}$). Στις δύο παραπάνω τιμές της ενέργειας αντιστοιχεί μια (και μοναδική) μικροκατάσταση ώστε η τιμή του lng και της S είναι μηδέν σε συμφωνία με το 3ο νόμο της θερμοδυναμικής. Στην ισορροπία αντίθετα αντιστοιχεί η μέγιστη τιμή της εντροπίας $S_N(0)$. Αφού η $\frac{1}{T}$ ορίζεται ως η κλίση της S απο την εφαπτόμενη της καμπύλης στο σχήμα 4.10 για κάθε τιμή της E παρατηρούμε ότι όταν E<0 η M είναι θετική και περισσότερα απο τα μισά σπιν δείχνουν πάνω (η περίσσεια των σπινς προς τα πάνω είναι θετική) η κλίση $\frac{1}{T}$ είναι θετική επομένως και η T είναι θετική. Το αντίθετο συμβαίνει όταν E>0 η M<0 και η κλίση είναι αρνητική με την απόλυτη T αρνητική. Στο Σχ.4.9 οι τιμές της T για κάθε E ακολουθούν την διακεκομμένη γραμμή. Παρατηρείστε ότι στην κατάσταση ισορροπίας του κλειστού συστήματος, που είναι η κατάσταση μέγιστης εντροπίας (αταξίας), η T τείνει στο άπειρο (θετική ή αρνητική) ενώ στις καταστάσεις τάξης (όλα τα σπιν "πάνω" ή όλα "κάτω") η T είναι μηδέν.

Το επόμενο λογικό ερώτημα αφορά την γενικότητα του φαινομένου της αρνητικής θερμοκρασίας και σε άλλα φυσικά συστήματα. Η αρνητική θερμοκρασία παρατηρείται μόνο όταν υπάρχει άνω όριο στην ενέργεια του συστήματος έτσι ώστε η εντροπία σε μια ενεργειακή περιοχή να είναι φθίνουσα συναρτήσει της ενέργειας. Αυτό δεν συμβαίνει συνήθως και η αρνητική απόλυτη θερμοκρασία δεν αποτελεί συνηθισμένη περίπτωση. Εν τούτοις μπορεί να παρατηρηθεί και πειραματικά π.χ. σε πυρήνες LiF που οι μαγνητικές τους ροπές τείνουν να προσανατολισθούν παράλληλα προς

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εξωτερικό πεδίο $\vec{B}$. Με απότομη όμως αλλαγή της φοράς του $\vec{B}$ στην αντίθετη κατεύθυνση περισσότερα σπινς μένουν με φορά αντίθετη της φοράς του πεδίου ώστε να έχουμε μια πειραματική πραγματοποίηση αρνητικής απόλυτης Τ.

4. 5 Άλλα παραδείγματα κλειστών συστημάτων και προσέγγιση στην ισορροπία

Τα κύρια σημεία στην εξήγηση της συμπεριφοράς των κλειστών συστημάτων είναι ο ορισμός της εντροπίας και η μετάβαση στην κατάσταση ισορροπίας που έχει την μεγαλύτερη εντροπία. Νομίζουμε ότι θα βοηθηθεί ο αναγνώστης αν δοθούν μερικά ακόμη παραδείγματα κλειστών συστημάτων με έμφαση στην τάση τους να μεταβούν αυθόρμητα στην κατάσταση ισορροπίας.

4.5.1 Κουτί με χρωματιστές μπάλλες

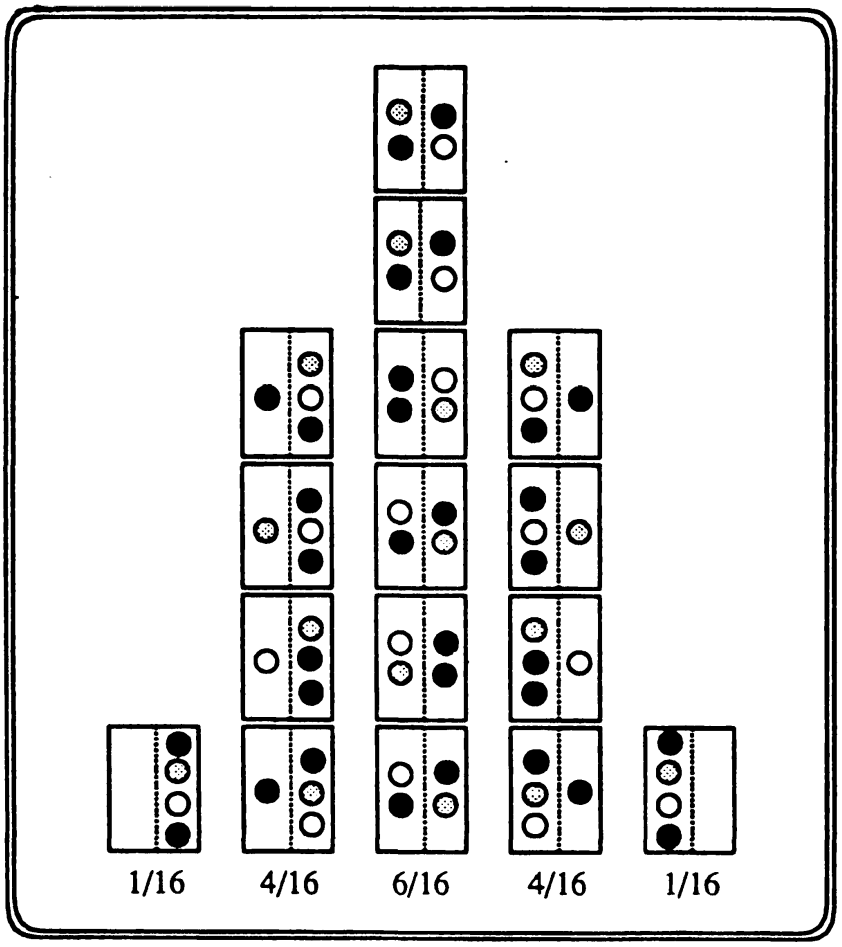
Έστω ένα δοχείο με 4 χρωματιστές μπάλλες* που μπορεί να καταλάβουν ένα απο δύο ίσα μέρη (το δεξιό και το αριστερό) ενός δοχείου με ίση πιθανότητα. Το σύστημα αυτό προσομοιώνει 4 σωμάτια που μπορεί να βρεθούν σε μία απο δύο ισοπίθανες καταστάσεις και εμφανίζει 4+1=5 μακροκαταστάσεις που φαίνονται στο Σχ. 4.10. Η πρώτη χωρίς μπάλλες στο αριστερό μέρος, η δεύτερη με μία μπάλλα στο αριστερό μέρος και τρείς στο δεξιό, η τρίτη με δύο μπάλλες στο κάθε μέρος, κ.λ.π. Οι πιθανότητες με τις οποίες εμφανίζονται οι 5 μακροκαταστάσεις είναι διαφορετικές και διαβάζονται από το σχήμα. Αυτό γιατί σε κάθε μακροκατάσταση μπορεί να αντιστοιχούν περισσότερες απο μία ισοπίθανες μικροκαταστάσεις. Στο Σχ. 4.10 παρατηρούμε πως η 1η και η 5η μακροκατάσταση πραγματοποιούνται με έναν μόνο τρόπο, η 2η και η 4η με τέσσερις τρόπους (πότε η άσπρη μπάλλα στο ένα μέρος, πότε η ριγέ, πότε η έντονα ριγέ και πότε η μαύρη) ενώ η 3η με τους περισσότερους (έξι) δυνατούς τρόπους. Οι αριθμοί αυτοί δίνουν τους εκφυλισμούς των μακροκαταστάσεων και αφού υπάρχουν συνολικά Ω=16

---

* **Προσοχή!** Οι μπάλλες δεν είναι ακριβώς χρωματιστές, λόγω έλλειψης έγχρωμης εικόνας, αλλά έχουν διαφορετικά γεμίσματα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ισοπίθανες (με πιθανότητα 1/Ω) μικροκαταστάσεις ενώ η πιθανότητα της κάθε μακροκατάστασης πολλαπλασιάζει την πιθανότητα 1/Ω επί τον αριθμό των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε αυτήν.



Σχ.4.10. Οι 5 μακροκαταστάσεις με την πιθανότητα για την κάθε μία γραμμένη απο κάτω και οι 16 ισοπίθανες μικροκαταστάσεις (1/16) για το παράδειγμα του Κεφ. 4.5.1.

Σύμφωνα με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο την προσέγγιση στην ισορροπία την συνοδεύει απαραίτητα και αύξηση της εντροπίας. Έστω ότι στο σύστημά μας υπάρχει και η δυνατότητα κίνησης στις μπάλλες ώστε κάθε χρονική στιγμή το σύστημα να είναι σε μία απο τις Ω=16 μικροκαταστάσεις ή ισοδύναμα έχουμε ένα ensemble από πολλά παρόμοια συστήματα με το καθένα σε μία διαφορετική μικροκατάσταση. Σύμφωνα με τον 2ο νόμο της θερμοδυναμικής με την πάροδο του χρόνου θα πραγματοποιηθεί η μετάβαση του συστήματος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

απο μία λιγότερο πιθανή σε μία περισσότερο πιθανή μακροκατάσταση. Επειδή η εντροπία είναι ανάλογη του λογαρίθμου των μικροκαταστάσεων μετράει την αταξία της κάθε μακροκατάστασης ώστε η μετάβαση προς την ισορροπία να αποτελεί ταυτόχρονα και μια μετάβαση απο μία κατάσταση μικρής σε μεγάλη εντροπία ή απο τάξη σε αταξία. Στο παράδειγμά μας η 3η μεσαία μακροκατάσταση που πραγματοποιείται με τους περισσότερους (έξι) τρόπους (σε αυτήν αντιστοιχούν έξι μικροκαταστάσεις) είναι η κατάσταση ισορροπίας του συστήματος. Η εντροπία αυξάνει αλλά η η ποσότητα ενέργειας ενός κλειστού συστήματος δεν μεταβάλλεται καθώς αυτό οδεύει προς την ισορροπία. Η ποιότητα όμως της ενέργειας, όπως εκφράζεται με την δυνατότητά της να παράγει χρήσιμο έργο, υποβαθμίζεται. Επομένως σε κλειστό σύστημα η πάροδος του χρονου συνεπάγεται την μετάβαση του συστήματος προς μια πιό άτακτη κατάσταση με ταυτόχρονη υποβάθμιση της ποιότητας της ενέργειας. Επιπλέον είναι αδύνατον να επαναφέρουμε το σύστημα σε κάποια μορφή τάξης χωρίς την επέμβαση απο το εξωτερικό περιβάλλον.

4.5.2 Κουτί με άσπρα και μαύρα φασόλια

Αν αναμίξουμε ίσες ποσότητες απο άσπρα και μαύρα φασόλια σε ένα κουτί, τα ανακατέψουμε μερικές φορές (π.χ. κουνώντας το κουτί) και πάρουμε μερικά θα δούμε πως στην χούφτα μας θα είναι άσπρα και μαύρα φασόλια σχεδόν στην ίδια αναλογία, δηλαδή ομοιόμορφα κατανεμημένα. Μετά απο κάθε ανακάτεμα το σύστημα ευρίσκεται σε μια μακροκατάσταση και μετά απο σχετικά λίγα ανακατέματα φθάνουμε στην κατάσταση ισορροπίας στην οποία παρατηρείται η ομοιομορφία της κατανομής (μισά άσπρα και μισά μαύρα). Όσο κι αν παιδευτούμε στην συνέχεια, ανακατεύοντας το κουτί, το αποτέλεσμα παραμένει το ίδιο και η ομοιομορφία διατηρείται.

Γιατί όμως δεν παρατηρείται ο διαχωρισμός των φασολιών, π.χ. τα μαύρα απο πάνω και τα άσπρα απο κάτω, μετά απο ένα καλό ανακάτεμα; Η απάντηση δίνεται απο την παρατήρηση ότι η μακροκατάσταση της ομοιομορφίας στην κατανομή είναι η κατάσταση ισορροπίας αφού σε αυτήν τα άσπρα και μαύρα φασόλια κατανέμονται με τη μεγαλύτερη αταξία η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με έναν υπερβολικά μεγάλο αριθμό διαφορετικών τρόπων. Άρα η κατάσταση ισορροπίας έχει και την συντριπτικά μεγαλύτερη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πιθανότητα να συμβεί. Η μακροκατάσταση στην οποία όλα τα μαύρα είναι απο πάνω και τα άσπρα απο κάτω πραγματοποιείται με έναν και μοναδικό τρόπο (αντιστοιχεί σε μία μόνο μικροκατάσταση) ώστε η πιθανότητα να προκύψει είναι αφάνταστα μικρή. Σε μία τέτοια περίπτωση τάξης έχουμε μικρή εντροπία και υψηλής ποιότητας ενέργεια.

4.5.3 Μόρια αερίου

Τώρα απο τα παραπάνω θεωρητικά παραδείγματα μπορούμε να πάμε στο σύνολο των μορίων που αποτελούν ένα αέριο. Τα μόρια του συστήματος αυτού υπόκεινται στην τυχαιότητα αφού συγκρούονται μεταξύ τους και κινούνται προς όλες τις δυνατές κατευθύνσεις με τη μια ή την άλλη ταχύτητα. Αυτή η αέναη θερμική κίνηση είναι σαν να ανακατεύει κάποιος τα μόρια, όπως ακριβώς κάναμε και στο κουτί με τα φασόλια. Γιατί όμως τα μόρια του 0_2, N_2, κ.λ.π. που αποτελούν τον αέρα του δωματίου μας δεν πάνε όλα στο πάνω μέρος κοντά στο ταβάνι ή γιατί το "νέφος" απο τις εξατμίσεις αυτοκινήτων δεν συγκεντρώνεται σε μια μόνο περιοχή της πόλης;

Η κατάσταση ισορροπίας του αερίου είναι αυτή που μπορεί να πραγματοποιηθεί με τον μεγαλύτερο αριθμό τρόπων, όπου τα μόρια είναι κατανεμημένα τυχαία ώστε ίσος αριθμός απο αυτά να κινείται προς κάθε μια απο τις δυνατές κατευθύνσεις. Αυτό σημαίνει ίσο αριθμό απο μόρια σε ίσους όγκους καί ίδιο ποσοστό γρήγορων μορίων στο πάνω και στο κάτω μέρος του κουτιού. Επομένως η κατάσταση ισορροπίας σημαίνει ομοιομορφία στην κατανομή και είναι αυτή της μέγιστης αταξίας (εντροπίας). Αποκλίσεις απο την ισορροπία, όπως αναφέρονται στα παραπάνω ερωτήματα, δεν είναι αδύνατον να συμβούν. Ο λόγος είναι πως ο 2ος νόμος δεν είναι απόλυτος ώστε να προδικάζει τις διαδικασίες αλλά δίνει απλώς την πιο πιθανή κατεύθυνση προς την οποία θα κινηθούν. Επομένως τέτοια γεγονότα μπορεί να συμβούν αλλά είναι τόσο απίθανο ώστε μπορεί να θεωρηθούν μηδενικής πιθανότητας για κάθε πρακτικό σκοπό. Μπορούμε επίσης να θεωρήσουμε πως τέτοια φαινόμενα διακυμάνσεων που δηλώνουν απόκλιση απο την κατάσταση ισορροπίας δεν συμβαίνουν ΠΟΤΕ στα χρονικά περιθώρια της πεπερασμένης διάρκειας του σύμπαντος. (**Ερώτηση:** Αν ένα τέτοιο φαινόμενο απόκλισης απο την ισορροπία ήταν μερικά δισεκατομύρια φορές λιγότερο πιθανό θα μπορούσε κάποιος να το παρατηρήσει;)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παράδειγμα: Αν σε όγκο $V=1\ cm^3$ βάλουμε κάποιο αέριο που περιέχει ένα λογικό αριθμό, π.χ. $N=3x10^{19}$ μόρια, ο αριθμός των μικροκαταστάσεων (έχει μελετηθεί παραπάνω) θα είναι ένας αριθμός της τάξης $10^N \sim 10^{3x10^{19}}$. Επομένως η πιθανότητα να πάρουμε την μοναδική περίπτωση που όλα τα μόρια θα είναι στην κορυφή του κουτιού είναι $\sim 10^{-3x10^{19}}$ που είναι ένας φανταστικά μικρός αριθμός (η υποδιαστολή και $3x10^{19}$ μηδενικά(!) πριν το 1). Αν πολλαπλασιάσουμε αυτή την πιθανότητα με τον αριθμό των ατόμων της γής ή του σύμπαντος ($\sim 10^{40}$) η πιθανότητα πάλι θα έμενε πάρα πάρα πολύ μικρή αφού $10^{40}x10^{3x10^{19}} \sim 10^{3x10^{19}}$. Αντίστοιχα, αν σε όγκο $V=10cm^3$ είχαμε $3x10^4$ άσπρα και μαύρα φασόλια η πιθανότητα ώστε να συμβεί μια τέτοια απόκλιση απο την κατάσταση ισορροπίας θα ήταν πάλι πάρα πολύ μικρή($\sim 10^{-30000}$).

Στο ιδανικό αέριο όγκου V, πίεσης P και θερμοκρασίας T οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι αμελητέες. Όπως ήταν εύκολο για το σύστημα των N σπινς να συμπεράνουμε ότι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι $\Omega=2^N$ στην περίπτωση του ιδανικού (τέλειου) αερίου ο συνολικός εκφυλισμός Ω θα είναι ανάλογος του όγκου V^N, αφού λογικά ο αριθμός των καταστάσεων του ενός μορίου θα πρέπει να είναι ανάλογος του V (όπως για το ένα σπιν είναι ανάλογο του 2). Απο την ανεξαρτησία των N μορίων του ιδανικού αερίου προκύπτει ότι $\Omega=c\ V^N$, με c=σταθερά ενώ η εντροπία είναι

$$S = k_B N \ln V + k_B \ln c \ , \qquad (4.65)$$

ενώ αν λάβουμε υπ' όψη πως το στοιχειώδες έργο που κάνουμε στο σύστημα είναι –PdVκαι η στοιχειώδης θερμότητα TdS απο τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο έχουμε dE=TdS–PdV. Για το κλειστό όμως σύστημα η ενέργεια παραμένει σταθερή (dE=0) άρα $\frac{dS}{dV} = \frac{P}{T}$. Επίσης απο την (4.65) $\frac{dS}{dV} = \frac{k_B N}{V} = \frac{P}{T}$ ώστε προκύπτει (για μια ακόμη φορά) η καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων

$$PV = k_B N T \quad . \qquad (4.66)$$

4.5.4 Σύστημα Ν ζαριών

Υπάρχει ένα ακόμη ενδιαφέρον παράδειγμα κλειστού συστήματος στο βιβλιο του Ε.Ν. Οικονόμου "η Φυσική Σήμερα" (σελ.81-118). Είναι ένα απλοποιημένο μοντέλο που επιτρέπει ακριβείς μαθηματικές σχέσεις ενώ έχει το πλεονέκτημα να χρησιμοποιεί συνηθισμένα αντικείμενα (ζάρια). Αποτελείται απο Ν ζάρια τα οποία καταλαμβάνουν απο ένα τμήμα μιας συσκευής. Στην αρχή τα Ν ζάρια ευρίσκονται σε μια συνηθισμένη γνωστή κατάσταση π.χ. την 1/1/1/.../1. Μέσα στη συσκευή αναταράσσεται διαδοχικά το $1^{ο}$, $2^{ο}$ κ.λ.π. ζάρια και όταν φθάσει στο Ν-οστό ζάρι ξαναρχίζει πάλι απο το πρώτο. Κάθε φορά στη συσκευή αθροίζονται οι ενδείξεις όλων των ζαριών και το άθροισμά τους διαιρείται με Ν ονομάζεται Α και επιδεικνύεται σε μια οθόνη στο εξωτερικό της συσκευής.

Η μικροκατάσταση του συστήματος Ν ζαριών είναι απόλυτα ορισμένη αν ξέρουμε την ένδειξη του κάθε ζαριού που δηλώνεται με την συγκεκριμμένη ακολουθία τιμών, π.χ. η 2/1/3/.../6/, σημαίνει ότι το $1^{ο}$ ζάρι παίρνει την τιμή 2, το $2^{ο}$ την τιμή 1,...., το Ν οστό την 6. Η διαδοχή των Ν αριθμών καθορίζει μία μικροκατάσταση του συστήματος π.χ. μια δυνατή μικροκατάσταση είναι και η αρχική : 1/1/../1 ενώ η τιμή του Α καθορίζει μια μακροκατάσταση του συστήματος που αντιστοιχεί σε ένα μακροσκοπικό μέγεθος π.χ. την πίεση. Μετά απο κάθε αναταραχή θέλουμε να γνωρίζουμε την μακροκατάσταση, με την τιμή του Α, αλλά και την μικροκατάσταση, με το σύνολο των Ν ενδείξεων, που βρίσκεται το σύστημα.

Στην αρχή η (μικρο)κατάσταση του συστήματος είναι (εξ ορισμού) γνωστή, π.χ. η 1/1/.../1. Μετά απο την πρώτη αναταραχή θα προκύψει μία απο τις εξής έξη καταστάσεις :1/1/.../1, 2/1/.../1, 3/1/.../1, 4/1/..../1, 5/1/.../1, 6/1/.../1, με πιθανότητα $\frac{1}{6}$ για την κάθε μία. Με την αναταραχή και του δεύτερου ζαριού το σύστημα μπορεί να βρεθεί με ίση πιθανότητα σε κάποια απο τις εξής $6^2=36$ καταστάσεις: 1/1/..../1, 2/1/..../1, 1/2/1/.../1, ...,6/6/1/.../1. Μετά την τρίτη αναταραχή υπάρχουν 6^3 δυνατές καταστάσεις με πιθανότητες $\frac{1}{6^3}$ να συμβεί η κάθε μία, κ.λ.π. Με την πάροδο του χρόνου ο αριθμός των δυνατών καταστάσεων αυξάνεται μέχρι να φθάσει την μέγιστη δυνατή τιμή που είναι 6^N. Απο κει και πέρα ο αριθμός αυτός παραμένει σταθερός. Αν Ω(n) είναι ο

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αριθμός των καταστάσεων μετά την n-οστή αναταραχή θα έχουμε την αντιστοιχία

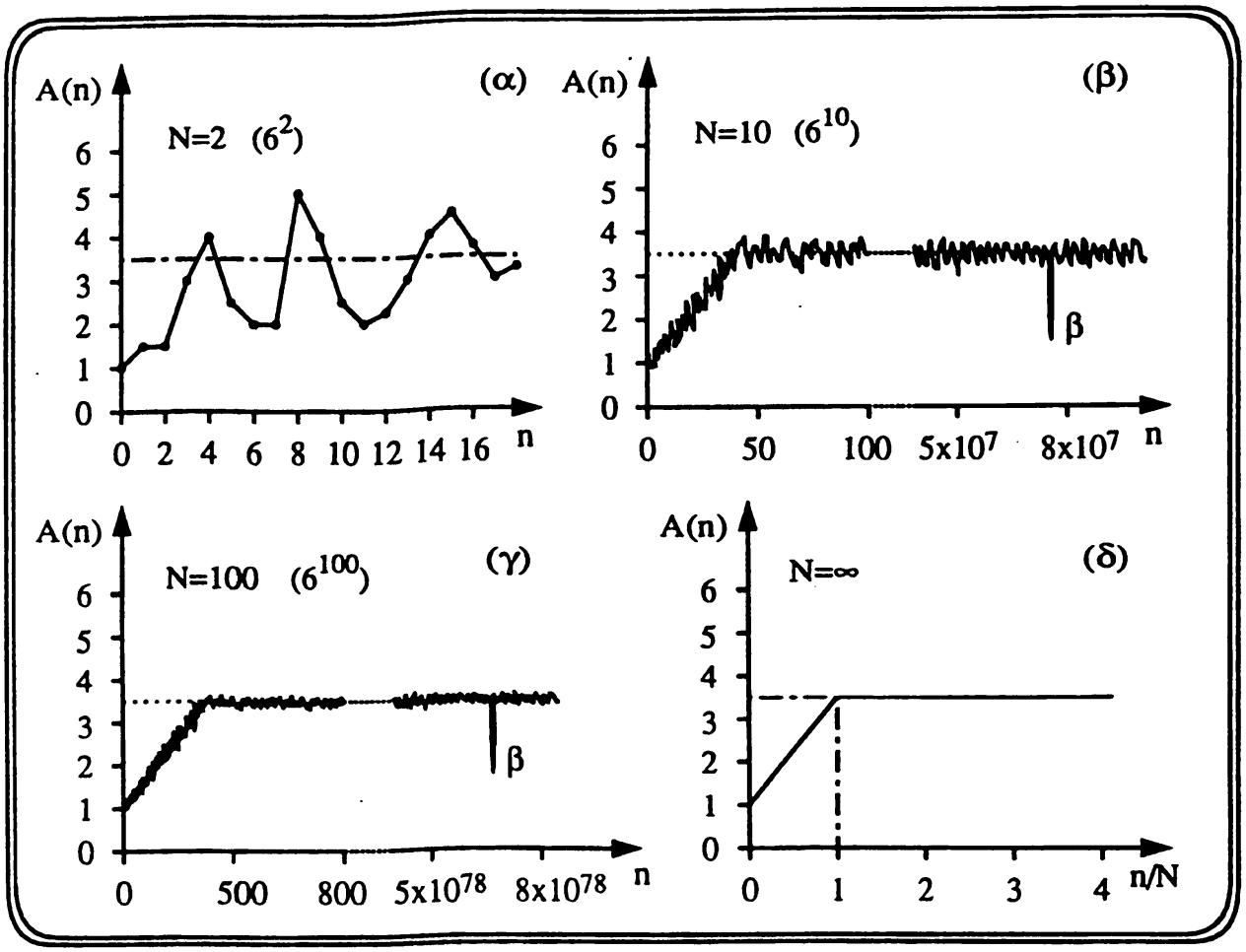
n:	**0**	**1**	**2**	**...**	**N**	**N+1**	**N+2 ...**
Ω(n):	**1**	**6**	$\mathbf{6^2}$	**...**	$\mathbf{6^N}$	$\mathbf{6^N}$	$\mathbf{6^N}$ **...**

Παρατηρούμε λοιπόν πως ο αριθμός Ω(n) συμπεριφέρεται όπως η εντροπία κλειστού συστήματος αφού αυξάνει με την παρόδο του χρόνου μέχρις ότου φθάσει την μέγιστη τιμή και απο κεί και πέρα παραμένει σταθερός.

Πως όμως μεταβάλλεται η μακροσκοπική ένδειξη A(n) με τον χρόνο; Στην 1/1/.../1 αντιστοιχεί A(0)=1 ενώ στην 6/6/6/.../6 αντιστοιχεί η A(0)=6. Για μεγάλο n το A(n) τείνει προς την μέση τιμή: $\frac{(1+2+3+4+5+6)}{6} = 3\frac{1}{2}$ οποιαδήποτε κι αν είναι η αρχική τιμή. Επισημαίνεται όμως πως αυτή η μεταβολή του A(n) δεν είναι μονότονη αλλά παρουσιάζει πολλές διακυμάνσεις (Σχ.4.11)

Όπως φαίνεται στο σχ.4.11 οι διακυμάνσεις απο την μέση τιμή είναι μεγάλες όταν το N είναι μικρό ενώ μηδενίζονται όταν το $N \to \infty$. Το A πλησιάζει την τιμή του $3\frac{1}{2}$ μονότονα και μετά παραμένει σταθερά σε αυτήν. Για να ξαναγυρίσει το σύστημα στην αρχική κατάσταση χρειάζεται κατά μέσο όρο 6^N αναταραχές αφού ο αριθμός των μικροκαταστάσεων στην κατάσταση ισορροπίας είναι 6^N. Όλες οι μικροκαταστάσεις είναι ισοπίθανες και το σύστημα θα περάσει (κατά μέσο όρο) από όλες πριν επανέλθει στην αρχική.

Παράδειγμα: Για N=10 χρειάζονται 6^{10}=60466176 αναταράξεις όμως ενώ για N=100 έχουμε $6^{100} \approx 6.5 \times 10^{77}$ αναταράξεις! Το εύρος των σχετικών διακυμάνσεων είναι ανάλογο του $\frac{1}{\sqrt{N}}$ ώστε να τείνει στο μηδέν όταν το $N \to \infty$.



Σχ.4.11. Η εξέλιξη της A(n) με το n για διαφορετικούς αριθμούς απο N ζάρια. Η ένδειξη β χαρακτηρίζει μια διακύμανση απο την κατάσταση ισορροπίας.

Π.χ. για N=2 μπορούμε καταγράψουμε τις διαφορετικές μακρο- και μικροκαταστάσεις που αντιστοιχούν σε κάθε τιμή του A: Για A=1 και A=6 υπάρχουν απο μια κατάσταση (οι 1/1 και 6/6, αντίστοιχα), για A=1,5 και 5.5 υπάρχουν απο δύο (οι 1/2, 2/1 και 5/6, 6/5, αντίστοιχα). Στην τιμή $3\frac{1}{2}$ του A αντιστοιχούν 6 καταστάσεις (1/6, 2/5,...) και αυτή είναι η κατάσταση ισορροπίας του κλειστού συστήματος που έχει τον μεγαλύτερο αριθμό μικροκαταστάσεων (και την μεγαλύτερη εντροπία). Ο Οικονόμου στο βιβλίο του δείχνει με πολύ πειστικό τρόπο πως όταν το N αυξάνει οι τιμές του A πυκνώνουν γύρω απο το $<A>=3\frac{1}{2}$ απ' ότι στις ακραίες (κοντά στο 1 και 6).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Όταν ο N είναι πολύ μεγάλος αυτή η ανισοκατανομή γίνεται συντριπτικά έντονη υπέρ της μεσαίας τιμής που είναι η κατάσταση ισορροπίας όπου $A=3\frac{1}{2}$.

Άσκηση: Επαναλάβετε τα παραπάνω "πειράματα" για το σύστημα των N σπινς του Κεφ. 4.2

Το σύστημα των N ζαριών παρουσιάζει όλα τα χαρακτηριστικά του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου. Υπάρχει η Ω που αυξάνει μέχρις ότου φτάσει στη μέγιστη τιμή της ενώ υπάρχει και η A που τείνει σε μια σταθερή τιμή ενώ υπάρχουν και μικρές διακυμάνσεις (μεγέθους $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$) γύρω απο αυτήν. Ένα ακόμη ερώτημα αφορά την διακύμανση β που εμφανίζεται στο σχ.4.11 που μας οδηγεί απο την μακροκατάσταση ισορροπίας ($A=3\frac{1}{2}$) στην A=1. Είναι φανταστικά απίθανο να συμβεί μια τέτοια διακύμανση στην κλίμακα του μακρόκοσμου, αφού το σύστημα θα χρειασθεί (κατά μέσο όρο) 6^N αναταραχές για να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση*. Ο αριθμός (ή συνάρτηση εκφυλισμού) Ω που μας δίνει τις δυνατές μικροκαταστάσεις συμπεριφέρεται όπως η θερμοδυναμική εντροπία εκτός απο την αθροιστικότητα. Αν απαιτήσουμε η εντροπία του συνόλου να είναι το άθροισμα των εντροπίων των μερών τότε ο φυσιολογικός ορισμός της θα είναι όπως είδαμε και παραπάνω $S=k_B \ln\Omega$, όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann.

4.5.5 Διακυμάνσεις απο την κατάσταση ισορροπίας

Είδαμε ότι αυθόρμητες διαδικασίες οδηγούν το σύστημα στην πιο πιθανή κατάσταση στην οποία η εντροπία αποκτά την μέγιστη τιμή της, ενώ παραμένει περαιτέρω σταθερή. Αλλά κατάσταση ισορροπίας δεν σημαίνει απαραίτητα και εσωτερική ηρεμία. Το αντίθετο μάλιστα συμβαίνει αφού υπάρχει ιδιαίτερα

---

* επειδή η πιθανότητα είναι $1/6^N$. Όπως ακριβώς για να φέρουμε ένα συγκεκριμένο αποτέλεσμά, π.χ. το 5, στην ρίψη ενός ζαριού απαιτούνται "κατά μέσο" όρο έξι ρίψεις.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

έντονη εσωτερική (θερμική) κίνηση και η αμοιβαία κατανομή των μορίων αλλάζει σε κάθε στιγμή. Με άλλα λόγια το σύστημα διαδοχικά περνάει απο τις διάφορες μικροκαταστάσεις που αντιστοιχούν στην μακροκατάσταση ισορροπίας. Οι τιμές των αντίστοιχων μακροσκοπικών ποσοτήτων ενώ δεν είναι ακριβώς ίδιες διατηρούνται κατά "μέσο όρο" και διακυμαίνονται γύρω απο τις μέσες τιμές τους. Οι αποκλίσεις απο τις μέσες τιμές που αντιστοιχούν στην μακροκατάσταση ισορροπίας είναι μεγέθους $\sim\frac{1}{\sqrt{N}}$ ενώ είναι δυνατόν να συμπεράνουμε πως μικρές αποκλίσεις είναι απίθανες ενώ οι μεγάλες πάρα πολύ πιο απίθανες.

Είναι όμως συνηθισμένο το φαινόμενο να παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις; Στο παραπάνω παράδειγμα των $3x10^{19}$ μορίων οι μακροσκοπικές ποσότητες που εμφανίζονται και ως μέσες τιμές μακροσκοπικών μεγεθών είναι οι P, ρ, T και κυμαίνονται με αποκλίσεις $\frac{1}{\sqrt{3x10^{19}}}\sim 10^{-10} = 10^{-8}\%$ γύρω απο τις μέσες τιμές τους. Το πείραμα αδυνατεί να ανιχνεύεσει τόσες μικρές διακυμάνσεις οι οποίες θα ήταν μετρήσιμες μόνο αν ο όγκος V ήταν $1nm^3$ (κυβικό νάνο-μέτρο)! Η διακύμανση, επομένως, είναι ένα ανώμαλο φαινόμενο με την έννοια ότι υπονοεί μιά μετάβαση απο μια πιο πιθανή σε μια λιγότερο πιθανή μακροκατάσταση. Στην πραγματοποίηση αυτής της διακύμανσης η θερμότητα ρέει απο το ψυχρό στο θερμό και στο σώμα εγκαθίσταται μια τακτοποιημένη κίνηση με ταυτόχρονη μείωση της εντροπίας. Λόγω της μικρής τους πιθανότητας να συμβούν είναι αδύνατο να φτιάξουμε μια μηχανή που να εκμεταλλεύεται τις διακυμάνσεις*.

Φαινόμενα διακυμάνσεων παρατηρούνται εύκολα μόνο σε συστήματα μικρού μεγέθους που αποτελούνται απο πολύ μικρό αριθμό μορίων. Μεγάλες μετρήσιμες διακυμάνσεις έχουν αναφερθεί για την αγωγιμότητα σε μικροδομές διαστάσεων της τάξης του 1 μ(μικρό). Αυτή η περιοχή των μεσοσκοπικών συστημάτων της συμπυκνωμένης ύλης έχει προσελκύσει πολλούς ερευνητές τα τελευταία χρόνια ... και τον συγγραφέα μαζί.

***Σημείωση:** Πιστεύεται πως το big-bang με το οποίο γεννήθηκε το σύμπαν πριν 20 περίπου δισεκατομμύρια χρόνια(10^{18} secs) οφείλεται σε μια απίθανη διακύμανση!

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Τέτοιες διακυμάνσεις που παραβιάζουν τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής έχουμε και στην περίπτωση του φωτός της ημέρας λόγω των συμπιέσεων και κενών του αέρα σε όγκους συγκρίσιμους με το μήκος κύματος. Σε αυτές τις διακυμάνσεις οφείλεται και το μπλέ χρώμα του ουρανού!

4. 6 Συμπεράσματα - συζήτηση

Με τον ορισμό του 1ου θερμοδυναμικού νόμου βελτιώθηκε και αναπτύχθηκε η αρχή διατήρησης της ενέργειας ενώ γνωρίσαμε και την θερμότητα σαν μια νέας μορφής ενέργεια με κάποιους όμως περιορισμούς κατά την μεταφορά της απο ένα σώμα σε άλλο. Αυτοί οι πρόσθετοι περιορισμοί αποτελούν το περιεχόμενο του 2ου θερμοδυναμικού νόμου, σύμφωνα με τον οποίο η εντροπία ενός κλειστού συστήματος δεν είναι δυνατόν ποτέ να μειωθεί. Παρατηρούμε επίσης πως ενώ ο 1ος νόμος είναι ένας απόλυτος νόμος ο 2ος νόμος, που είναι γνωστός ως νόμος αύξησης της εντροπίας που συντελείται κατά την προσέγγιση στην κατάσταση ισορροπίας είναι αδύνατο να εφαρμοσθεί σε μεμονωμένα μόρια αλλά εφαρμόζεται μόνο για μια μεγάλη συλλογή απο μόρια. Αυτό οφείλεται στην πιθανοκρατική φύση αυτού του νόμου. Με την εισαγωγή των πιθανοτήτων και της εντροπίας επιτυγχάνεται η ερμηνεία του δεύτερου νόμου και η κατανόηση των διαδικασιών σε μακροσκοπικά συστήματα. Έτσι ερμηνεύονται και τα αινίγματα της θερμοδυναμικής κυρίως με την διαπίστωση ότι ο 2ος νόμος ισχύει μόνο κατα μέσο όρο ενώ μπορεί κάλλιστα και να παραβιάζεται απο εξαιρετικά μικρής πιθανότητας διακυμάνσεις!

Πριν κλείσουμε το κεφάλαιο αυτό θα προσπαθήσουμε να απαντήσουμε σε ορισμένα ακόμη ερωτήματα:

(i) Γιατί η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια και όχι το αντίστροφο ;

(ii) Είναι συμβιβαστός ο 2ος νόμος με τις εξισώσεις κίνησης της κλασσικής μηχανικής που προβλέπουν ότι οι κινήσεις είναι χρονικά αντιστρεπτές ;

(iii) Είδαμε πως η κατάσταση ισορροπίας δηλώνεται με την ενεργειακή στάθμη στην οποία αντιστοιχεί ο μεγαλύτερος αριθμός μικροκαταστάσεων . Το κλειστό σύστημα πάει πολύ γρήγορα στην κατάσταση ισορροπίας ενώ στη συνέχεια δεν συμβαίνουν σημαντικές αποκλίσεις απο αυτή (τουλάχιστον όχι σε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

χρόνο ίσο με την ηλικία του σύμπαντος!). Το ερώτημά μας όμως τώρα είναι "πως πάει το σύστημα στην κατάσταση ισορροπίας (αυθόρμητα ή με αναταράξεις όπως του κουτιού με τα φασόλια ή στο σύστημα με τα ζάρια);"

Για να απαντηθούν τα παραπάνω ερωτήματα, έστω ποιοτικά, πρέπει να στηριχθούμε στην έννοια της εντροπίας. Η έννοια της εντροπίας προβλημάτισε τους φυσικούς αφού δεν αντιστοιχεί κατευθείαν σε κάποιο μετρήσιμο φυσικό μέγεθος, αλλά δηλώνει περισσότερο μια ανθρωπομορφική αντίληψη του προβλήματος. Πριν παρασυρθούμε σε μεταφυσικές αναζητήσεις υπενθυμίζεται πως η εντροπία μετράει την αταξία σε ένα σύστημα αλλά συνήθως όμως δηλώνει απλώς την άγνοιά μας για το αποτέλεσμα ενός πειράματος. Επανερχόμαστε πρώτα στο ερώτημα (i). Η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια π.χ. λόγω τριβών στο σταμάτημα ενός αυτοκίνητου ή στο σταμάτημα μιας σβούρας που έχασε (;) σιγά-σιγά την κινητική της ενέργεια. Και στις δύο περιπτώσεις η ενέργεια δεν χάνεται αλλά απλώς παίρνει άλλη μορφή. Η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική γιατί η μηχανική είναι τακτοποιημένη ενώ η θερμική άτακτη. Με άλλα λόγια η μηχανική ενέργεια είναι μικρότερης εντροπίας (υψηλότερου βαθμού ευγενείας) απο την θερμική ενέργεια που είναι μεγαλύτερης εντροπίας (μικρότερου βαθμού ευγενείας). Αυτό διαφορετικά φαίνεται και μέσω της παρατήρησης ότι η μηχανική ενέργεια εκδηλώνεται με ένα τρόπο στην πραγματοποίησή της (μικρή αταξία ή μικρή εντροπία) απ' ότι η θερμική ενέργεια που μπορεί να εκδηλωθεί με πολλούς συνδυασμούς τιμών των επι μέρους ατόμων ή μορίων του σώματος (μεγάλη αταξία ή μεγάλη εντροπία). Η ακριβής γνώση στην δεύτερη περίπτωση είναι μικρή αφού απαιτείται ο καθορισμός των χαρακτηριστικών κίνησης όλων των επι μέρους (μορίων, κ.λ.π.). Δεν θα παρατηρήσουμε, λοιπόν, ποτέ μια σβούρα να αρχίζει να στριφογυρίζει απο μόνη της αφού αυτό θα ισοδυναμούσε με μια μετάβαση κατά την οποία θα μειώνονταν δραστικά η εντροπία κάτι που βέβαια αντιβαίνει τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο.

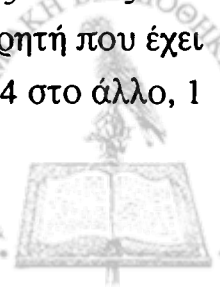
Μπορούμε να κατατάξουμε όλες τις μορφές ενέργειας σε ένα πίνακα ανάλογα με την εντροπία ή τον βαθμό ευγενείας που τις χαρακτηρίζουν. Στην κορυφή θα είναι ορισμένες ακτινοβολίες πού είναι πολυ μικρής εντροπίας και υψηλού βαθμού ευγενείας ενώ κάτω-κάτω είναι η θερμότητα, μιά υποβαθμισμένη μορφή ενέργειας. Φυσικά επιτρέπεται η μετατροπή μορφών ενέργειας υψηλής ευγένειας σε λιγότερο ευγενείς μορφές, αλλά όχι και το

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αντίθετο. Επομένως παρατηρούμε ότι η ενέργεια ούτε χάνεται ούτε εξαφανίζεται σύμφωνα με τον 1ο νόμο της θερμοδυναμικής ενώ ο 2ος νόμος μας λέει ότι η εντροπία στις φυσικές διαδικασίες σε κλειστά συστήματα αυξάνεται "κατά μέσο όρο" .

Στο ερώτημα (ii) θα παρατηρήσουμε πράγματι ότι οι εξισώσεις του Νεύτωνα δεν κάνουν διάκριση παρόντος και μέλλοντος ώστε η τροχιά είναι ακριβώς η ίδια αν κινηματογραφήσουμε την κίνηση ενός πλανήτη και την παίξουμε προς τα πίσω. Απο τον 2ο νόμο όμως προκύπτει ότι η αντίστροφη μεταβολή σε ένα κλειστό σύστημα είναι αδύνατη γιατί οδηγεί σε μείωση της εντροπίας. Επομένως με αυτήν την έννοια οι δύο κατευθύνσεις του χρόνου δεν είναι ισοδύναμες αλλά επιτρέπεται μόνο η μια. Αν μας πέσει λοιπόν το ρολόϊ μας (ένα πολύ τακτοποιημένο σύστημα) στο πάτωμα και σπάσει δημιουργείται αταξία. Όταν τα μέρη του διασκορπίζονται στο πάτωμα γίνεται ένα πολύ άτακτο σύστημα και αυξάνεται η εντροπία. Δεν έχουμε δεί όμως ρολόγια να αυτοσυναρμολογούνται ή νεκρούς να ανασταίνονται. Αυτό είναι μια απόδειξη ότι ο χρόνος δεν είναι αντιστρεπτός. Το Σύμπαν κατά την διάρκεια της μεγάλης έκρηξης, πριν 20 δισεκατομύρια χρόνια ($\sim 10^{18}$sec), ξεκίνησε με χαμηλό βαθμό εντροπίας η οποία αυξάνει μέχρι και σήμερα και ίσως οδηγήσει μια μέρα (ευτυχώς όχι σύντομα) στον θάνατο του σύμπαντος. Μιά άλλη γεύση της μη- αντιστρεπτότητας του χρόνου θα πάρετε αν δοκιμάσετε να ακούσετε ένα μουσικό κομμάτι προς τα πίσω. Θα δείτε να μεταμορφώνεται η πιο υπέροχη μουσική σε ένα σύνολο από ασυνάρτητους ήχους!

Ένας άλλος τρόπος να δούμε γιατί η εντροπία δεν συμβιβάζεται με τη χρονική συμμετρία προκύπτει απο την παρατήρηση ότι υπάρχει μία μόνο μορφή τάξης (μηδενική εντροπία) ενώ η αταξία έχει πολλές μορφές (μεγάλη εντροπία). Ξανασκεφθείτε το σύστημα των Ν-σπινς ή των 4 χρωματιστών σφαιρών σε δύο σωλήνες ή των Ν-ζαριών, κ.λ.π. σε σχέση με την συνάρτηση εκφυλισμού. Μια ικανοποιητική απάντηση στο ερώτημα (ii) μπορεί να ληφθεί απο την κίνηση που κάνουν 4 χρωματιστές μπάλλες σε δύο μέρη ενός δοχείου όπου ένας παρατηρητής θα διακρίνει $\Omega=16$ συνδυασμούς γνωρίζοντας ακριβώς πως μπορεί να γίνει η κίνηση απο το ένα μέρος στο άλλο και αντίστροφα. Άρα γι' αυτόν υπάρχει χρονική αντιστρεψιμότητα όπως και στις εξισώσεις του Νεύτωνα και η εντροπία είναι μηδέν. Για κάποιον όμως παρατηρητή που έχει αχρωματοψία υπάρχουν μόνο 5 συνδυασμοί (0 μπάλλες στο ένα 4 στο άλλο, 1



στο ένα 3 στο άλλο, κ.λ.π.) και βλέπει την εντροπία να αυξάνει καθώς το σύστημα πλησιάζει την κατάσταση ισορροπίας που δύο μπάλλες είναι στο ένα μέρος και δύο στο άλλο (αυτή η κατανομή μπορεί να γίνει και με τους περισσότερους τρόπους για τις χρωματιστές μπάλλες (Σχ.4.10)). Στην περίπτωση αυτή η μη-αντιστρεψιμότητα του χρόνου είναι κάτι παραπάνω απο προφανής ως αποτέλεσμα της άγνοιας (ή αβεβαιότητας) του δεύτερου παρατηρητή λόγω της αχρωματοψίας του.

Στο ερώτημα (iii) δεν είναι δυνατόν να απαντήσουμε χωρίς την αναφορά σε στοχαστικές εξισώσεις (τύπου Master) που δίνουν την εξέλιξη του κλειστού συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας. Φυσικά υπάρχει διαφορά στον τρόπο με τον οποίο αυτή συμβαίνει στο φυσικό σύστημα απ' ότι π.χ. στο τεχνητό μοντέλο των N ζαριών. Στην δεύτερη περίπτωση υπάρχει έντονα το εξωτερικό αίτιο (αναταραχή) στο οποίο οφείλεται η μετάβαση προς την κατάσταση ισορροπίας.

Πριν κλείσουμε και αυτό το κεφαλαίο θα πρέπει να αναφέρουμε πως η εντροπία αυξάνει μόνο στο κλειστό σύστημα όπου μπορούμε να γράφουμε $\Delta S \geq 0$ και οι αντίστοιχες διαδικασίες είναι μη αντιστρεπτές. Σε ένα σύστημα όμως που αλληλεπιδρά (π.χ. με ανταλλαγές θερμότητας με τον περιβάλλον), ενδεχομένως στο εσωτερικό του να παρατηρηθεί και $\Delta S<0$. Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί γιατί ισχύει πλέον η απαίτηση $\Delta S_{ολ}(=\Delta S+\Delta S_{εξ}) \geq 0$. Αυτή η σχέση επιτρέπει στην ΔS να είναι αρνητική αρκεί η $\Delta_{εξ}$ να υπερκαλύπτει την μείωση λόγω της ΔS. Η πολύ γνωστή απειροστική διατύπωση του 2ου νόμου

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} \geq 0 \qquad (4.67)$$

μας δίνει την μεταβολή της εντροπίας για μια αντίστοιχη αντιστρεπτή μεταβολή με ανταλλαγή θερμότητας Τ.

Για ένα σώμα θερμοκρασίας T_σ °K που δέχεται απο το περιβάλλον ένα ποσό θερμότητας Q (ώστε να μην αλλάξει αισθητά η θερμοκρασία του) η μεταβολή της εντροπίας του είναι $\Delta S=\frac{Q}{T_\sigma}$ αν μέσα στο σώμα δεν συμβαίνουν μη-αντιστρεπτές μεταβολές. Επομένως για το σύστημα σώμα-περιβάλλον αν είναι διαφορετικής θερμοκρασίας το καθένα τότε θα γίνουν ανταλλαγές θερμότητας που οδηγούν σε μη-αντιστρεπτές μεταβολές. Αν T_π είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και ισχύει $T_\pi>T_\sigma$ τότε λογω του 2ου νόμου ένα ποσό θερμότητας Q θα μεταφερθεί απο το περιβάλλον στο σώμα. Η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εντροπία του σώματος θα αυξηθεί κατά $\Delta S=\frac{Q}{T_\sigma}$ ενώ η εντροπία του περιβάλλοντος θα μειωθεί (έδωσε θερμότητα) κατά $\Delta S_{\varepsilon\xi}=\frac{Q}{T_\pi}$. Η ολική εντροπία θα μεταβληθεί κατά $\Delta S_{ολ}= \Delta S+\Delta S_{\varepsilon\xi}=\frac{Q}{T_\sigma} - \frac{Q}{T_\pi}$ που είναι θετική αφού $T_\pi>T_\sigma$, στο πνεύμα του 2ου θερμοδυναμικού νόμου. Η διαδικασία που οδηγεί σε αύξηση της $\Delta S_{ολ}$ είναι μη αντιστρεπτή και αντίστροφα μία μη αντιστρεπτή διαδικασία οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας. Αν όμως το σώμα δώσει θερμότητα στο περιβάλλον τότε Q<0, (αφού στον ορισμό του 1ου νόμου κάναμε την σύμβαση Q>0 όταν το δίνουμε στο σώμα ενώ Q<0 όταν το δίνει το σώμα) η μεταβολή της εντροπίας του σώματος είναι αρνητική (ΔS<0). Βέβαια η περίπτωση αυτή δεν είναι σε αντίθεση με τον 2ο νόμο αφού αυτός ισχύει μόνο για κλειστά συστήματα, δηλ. αυτά που δεν ανταλλάσσουν θερμότητα με τον περιβάλλον. Όταν $T_\sigma=T_\pi$ το σύστημα σώμα-περιβάλλον ευρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία καί έχουμε μηδενική παραγωγή εντροπίας απο διαδικασίες εντός του σώματος. Το ίδιο συμβαίνει και όταν οι θερμοκρασίες T_σ και T_π είναι περίπου ίσες ώστε η περίπτωση που το σύστημα είναι κοντά στην κατάσταση ισορροπίας να μη διαφέρει πολύ απο αυτήν τουλάχιστον ποιοτικά.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση $T_\sigma>>T_\pi$ κατά την οποία υπάρχει εντροπιακή ροή απο το σώμα προς το περιβάλλον με αποτέλεσμα η εντροπία του σώματος να μειώνεται. Αυτή είναι μια ευνοϊκή προυπόθεση για την δημιουργία νέων δομών αυτο-οργάνωσης που θα πρέπει, αν θέλουν να επιβιώσουν, να παράγουν εντροπία ώστε να ισοφαρίσουν αυτή που χάνεται λόγω της ροής προς το περιβάλλον. Επομένως η θλιβερή προοπτική ότι οδηγούμαστε σε υποβάθμισης της απαραίτητης για τις δραστηριότητες της φύσης ενέργειας ως μια αναπόφευχτη συνέπεια του 2ου νόμου, αντισταθμίζεται απο την εμφάνιση τέτοιων μορφών αυτο-οργάνωσης. Τα φυσικά συστήματα παρακμάζουν ειναι όμως ικανά να μεταπηδήσουν σε καταστάσεις υψηλής οργάνωσης. Ένα τέτοιο παράδειγμα ειναι το φαινόμενο μιας νέας ζωής που αποτελεί την ευχάριστη προοπτική στην θλίψη του θανάτου. Η αυτο-οργάνωση δεν είναι όμως μια ιδιότητα των ζωντανών οργανισμών αλλά είναι και των φυσικών συστημάτων. Τα συστήματα στα οποία παρατηρείται είναι μη-γραμμικά και ανοικτά με το περιβάλλον ενώ δεν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

απαιτούνται "σκοτεινές δυνάμεις" για την δημιουργία τέτοιων φαινομένων αλλά υγιείς μαθηματικές αρχές.

Κάθε συναλλαγή ανάμεσα στον άνθρωπο και την φύση επιφέρει "κατανάλωση" ενέργειας. Επέρχεται έτσι σταδιακά η υποβάθμιση της ενεργειακής "προίκας" της φύσης με την αύξηση της ρύπανσης, εξάντληση των πηγών ενέργειας ικανοποιητικού βαθμού ευγένειας, τον πληθωρισμό κ.λ.π. Οι οικολογικές ή οικονομικές προεκτάσεις αυτών των φαινομένως ως αποτέλεσμα της ανάπτυξης χωρίς έλεγχο θα είναι όχι και πολύ ευχάριστες στο μέλλον. Εσείς οι ίδιοι όταν παρακολουθείτε μια διάλεξη βάζετε στον εγκέφαλό σας περίπου 200000 στοιχεία πληροφορίας (bits) αν μπορείτε να θυμάστε τις λέξεις που ακούσατε. Έτσι αυξάνεται η τάξη στον εγκέφαλό σας κατά 200000 μονάδες. Αλλά την ίδια όμως ώρα μετατρέπεται κάπου 300000 Joules (1cal=4.18 joules) τακτοποιημένης ενέργειας που προσλάβατε με την τροφή σε ατακτοποίητη ενέργεια, π.χ. θερμότητα που χάθηκε στον αέρα λόγω του συνωστισμού, της εφίδρωσης, κ.λ.π. Αυτό αυξάνει την εντροπία κατά ένα ποσό πάρα πολύ μεγαλύτερο απο την αύξηση της τάξης λόγω της διάλεξης.* Δυστυχώς όλες οι ενέργειές μας (ή ενός υπολογιστή) να βάλουμε κάποια τάξη απαιτούν την χρήση ενέργειας που ξοδεύεται με την μορφή θερμότητας. Αποτέλεσμα είναι πάντα να αυξάνεται η εντροπία (αταξία) στο σύμπαν αφου η αύξηση της αταξίας είναι πολύ μεγαλύτερη απο το κέρδος που έχουμε σε τάξη. Αν το σκεφθούμε λίγο αυτό καθορίζει και την αίσθηση του χρόνου, πάντα προς τα μπροστά, και ταυτόχρονα την αδυναμία "να θυμηθούμε το μέλλον", δηλαδή να το προβλέψουμε!

*Σε μια διάλεξη ο S. Hawking ("Το χρονικό του χρόνου") είπε πως σταματάει πριν ο ίδιος και το ακροατήριο του αποσυντεθούν σε μια κατάσταση αταξίας λόγω εντροπιακής αύξησης!

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΜΙΚΡΟΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ:

1. Πως ορίζονται η αβεβαιότητα και η εντροπία της πληροφορίας ενός συστήματος S; Γιατί η S εκφράζεται με τον λογάριθμο;

2. Να ορίσετε την μακροκατάσταση ισορροπίας σε ένα κλειστό σύστημα και τις διακυμάνσεις γύρω απο αυτή. Ποιά είναι η τιμή τους κατα μέσο όρο;

3. Αν δύο κλειστά συστήματα με g_1 και g_2 μικροκαταστάσεις αντίστοιχα δεν είναι σε επαφή μεταξύ τους τι συμπεραίνετε για την εντροπία του συνδυασμένου συστήματος;

4. Ποιά είναι η πιο αβέβαια κατάσταση συστήματος με δύο δυνατά αποτελέσματα πιθανοτήτων p και1−p, αντίστοιχα;

5. Μπορεί η θερμοκρασία ενός κλειστού συστήματος να λάβει αρνητικές τιμές στην κατάσταση ισορροπίας και γιατί; Αν σε κλειστό σύστημα δύο ενεργειακών σταθμών η χαμηλότερη δεν είναι εκφυλισμένη και η υψηλότερη έχει εκφυλισμό g>>1 τι θα μετρήσει η εντροπία S;

6. Τι συμβαίνει κατα την διάρκεια μιας διακύμανσης; Ποιά είναι η πιθανότητα να συμβεί; Μπορούμε να κατασκευάσουμε μια μηχανή που να εκμεταλλεύεται τις διακυμάνσεις;

7. Γιατί δεν είναι εφικτή η αρνητική θερμοκρασία για το κβαντικό αέριο σε κουτί; Τι μπορεί να ειπωθεί απο ενεργειακή άποψη για σύστημα αρνητικής θερμοκρασίας; Να δώσετε τις πειραματικά πραγματοποιήσιμες συνθήκες αρνητικής--Τ.

8. Τι γνωρίζετε για το "βέλος του χρόνου";

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

9. Τι γνωρίζετε για τα φαινόμενα αυτοοργάνωσης; Πότε παρατηρούνται;

10. Δώστε τον ορισμό της εντροπίας στην στατιστική φυσική.

11. Δώστε γενικά επιχειρήματα για να εξηγήσετε γιατί και κάτω απο ποιές συνθήκες η εντροπία ενός κλειστού συστήματος Α θα παραμένει σταθερή ή θα αυξάνει. Για την ευκολία σας μπορείτε να υποθέσετε ότι το Α μπορεί να διαιρεθεί σε δύο υποσυστήματα Β θερμοκρασίας T_B και θερμοκρασίας T_C σε ασθενή επαφή μεταξύ τους αλλά με το καθένα σε εσωτερική θερμοδυναμική ισορροπία.

12. Δώστε τον ορισμό του στατιστικού ensemble. Ποιός είναι ο λόγος ύπαρξής του;

13.Δώστε τον ορισμό της "υπόθεσης της εργοδικότητας". Ποιά είναι τα πλεονεκτήματά της;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ:

1. Σημασία του ποτέ : Εχει ειπωθεί ότι "αν 6 πίθηκοι χτυπάνε αδιάκοπα τα πλήκτρα έξη γραφομηχανών για εκατομμύρια εκατομμυρίων χρόνια κάποτε θα γράψουν όλα τα βιβλία της Εθνικής Βιβλιοθήκης". Αυτό όμως δεν είναι σωστό γιατί δίνει λάθος πληροφορίες για τους πολύ μεγάλους αριθμούς όπως τους μάθαμε στην στατιστική. Ποιά είναι όμως η απάντηση στο γενικότερο ερώτημα: "Θα μπορούσαν όμως όλοι οι πίθηκοι του κόσμου να γράψουν ένα οποιοδήποτε βιβλίο στην διάρκεια αυτού του σύμπαντος"; (Διαβάστε το σχετικό διήγημα του Αργεντινού συγγραφέα JL Borges: "Ficciones" και στα Ελληνικά: "η βιβλιοθήκη της Βαβέλ").

Έστω 10^{10} πίθηκοι (ο αριθμός αυτός είναι περίπου ίσος με τον αριθμό των ανθρώπων, περίπου 10^{11}, που έξησαν μέχρι σήμερα) κάθησαν σε γραφομηχανές και έγραφαν για όλη την διάρκεια ζωής του σύμπαντος (10^{18}sec). Αν ο κάθε πίθηκος χτυπάει 10 πλήκτρα ανά sec και η κάθε γραφομηχανή έχει 44 γράμματα θα προκύψει ποτέ απο την δακτυλογράφηση των πιθήκων ο "Άμλετ" του Σαίξπηρ που αποτελείται απο 10^5 γράμματα ;

(i). Να δείξετε ότι η πιθανότητα να προκύψει μια δεδομένη ακολουθία 10^5 χαρακτήρων (όπως το βιβλίο του "Άμλετ", δηλ. το "χτύπημα" των πλήκτρων να είναι στην σωστή σειρά ώστε όλα τα γράμματα που απαρτίζουν τον "Αμλετ" να δημιουργούνται το ένα μετά το άλλο) είναι

$$(\frac{1}{44})^{100000} = 10^{-164345}$$

με log44 =1.64345.

(ii). Να δείξετε ότι η πιθανότητα να τυπωθεί το βιβλίο του "Αμλετ" στην ηλικία του σύμπαντος είναι περίπου $10^{-164345} \cdot 10^{24} = 0^{-164321}$ δηλ. μηδέν για πρακτικούς σκοπούς (παρατηρείστε πόσο μάταιη θα ήταν η αναμονή ότι μπορεί να προκύψει μια ολόκληρη βιβλιοθήκη απο την συγγραφική δραστηριότητα των πιθήκων).

(iii). Τι συμβαίνει στο ερώτημα (ii) αν δεν καθορίσουμε τον τίτλο του βιβλίου αλλά συμφωνήσουμε να δεχθούμε οποιοδήποτε γνωστό βιβλίο 10^5 γραμμάτων; Να λάβετε υπ' όψιν σας ότι υπάρχουν περίπου $30 \cdot 10^6$ τίτλοι βιβλίων σε μια βιβλιοθήκη ενώ η μεγαλύτερη βιβλιοθήκη στον κόσμο περιέχει $15 \cdot 10^6$ βιβλία.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(Σημείωση: Η ολική παραγωγή των πιθήκων είναι ισοδύναμη με 10^{24} βιβλία 10^5 χαρακτήρων το καθένα, αλλά θα βρείτε ότι κανένα απο αυτά δεν είναι ένα γνωστό βιβλίο).

Είδαμε λοιπόν την έννοια του "ποτέ" στην στατιστική φυσική. Αριθμοί με δισεκατομύρια-δισεκατομυρίων μηδενικά, πιθανότητες με δισεκατομύρια-δισεκατομυρίων μηδενικά μετά την υποδιαστολή, κ.λ.π., είναι πρακτικά αριθμοί άπειροι και μηδέν αντίστοιχα. Η αντίληψη του "ποτέ μην λές ποτέ" ισχύει για αριθμούς σαφώς μικρότερης τάξης και όχι γι' αυτούς τους αριθμούς που τους συναντάμε στην στατιστική. Π.χ. ο πενταψήφιος αριθμός 10^5 είναι πολύ μεγάλος αλλά ο αριθμός $10^{10^{24}}$είναι φανταστικά μεγάλος αφού τα ψηφία που τον αποτελούν είναι δισεκατομύρια-δισεκατομυρίων(10^{24})!

2. Εστω δυο συστήματα-σπιν σε θερμική επαφή. Να υπολογίσετε τον αριθμό των επιτρεπτών καταστάσεων στο ολικό σύστημα αν $g^{(i)}_{N_i}(m_i)=g_i(0)\exp(-2m_i^2/N_i)$ $i=1,2$ ενώ $m_2=m-m_1$. Να βρείτε το μέγιστο του $\ln(g^{(1)}_{N_1}(m_1)\cdot g^{(2)}_{N_2}(m-m_1))$ και να δείξετε ότι είναι πράγματι μέγιστο. Όταν τα δύο συστήματα είναι σε ισορροπία σε ότι αφορά την ανταλλαγή ενέργειας τότε οι κλασματικοί αριθμοί m_i/N_i, $i=1,2$ που δηλώνουν την περίσσεια των σπινς στο κάθε σύστημα είναι ίσοι. Αν $\bar{m}_1$ και $\bar{m}_2$ είναι οι τιμές των m_1 και m_2 στο μέγιστο τότε $(g^{(1)}.g^{(2)})_{max}=g^{(1)}(\bar{m}_1)g^{(2)}(m-\bar{m}_1)$. Για να φανεί πόσο απότομη είναι η μέγιστη τιμή της $g^{(1)}.g^{(2)}$ σε δεδομένη τιμή του m επιτρέψατε

$$m_1=\bar{m}_1+\delta, \qquad m_2=\bar{m}_2-\delta,$$

όπου το δ μετρά την απόκλιση των m_1 και m_2 απο τις τιμές $\bar{m}_1$ και $\bar{m}_2$ στο μέγιστο. Αφού λάβετε υπ' όψη ότι $\bar{m}_1/N_1=\bar{m}_2/N_2$ να δείξετε ότι ο αριθμός των καταστάσεων με απόκλιση δ είναι

$$g^{(1)}_{N_1}(\bar{m}_1+\delta)\, g^{(2)}_{N_2}(\bar{m}_2-\delta) = (g^{(1)}.g^{(2)})_{max}\exp\left(-\frac{2\delta^2}{N_1}-\frac{2\delta^2}{N_2}\right).$$

Δοκιμάστε ένα αριθμητικό παράδειγμα π.χ. $N_1=N_2=10^{22}$ και $\delta=10^{12}$ ώστε η κλασματική απόκλιση να είναι $\delta_1/N_1=10^{-10}$. Γι' αυτή την μικρή κλασματική απόκλιση απο την ισορροπία έχουμε $\frac{2\delta^2}{N_1}=200$. Πόσο μειώνεται το γινόμενο $g^{(1)}.g^{(2)}$ από την μέγιστη τιμή του; Να διατυπώσετε με λιγότερο απο 10 λέξεις το συμπέρασμα που καταλήξατε.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. Αν κάθε σπιν αλλάξει την φορά του απο την μια κατάσταση στην άλλη κάθε 10^{-12} sec και υπάρχουν $N=10^{20}$ σπινς συνολικά πόσα secs πρέπεινα περιμένουμε για να βρούμε το σύστημα με μια απόκλιση $\frac{\delta}{N_1}=10^{-10}$ αν η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα με αυτήν την κλασματική απόκλιση (ασκ.2) είναι 10^{-173}; Να συγκρίνετε τον χρόνο που θα βρείτε με την ηλικία του σύμπαντος (10^{18} sec). Είναι δυνατόν να παρατηρηθεί στην πράξη μια τέτοια απόκλιση;

4. Να υπολογίσετε την $g_N(E)$ (αφού η E είναι συνάρτηση του m, που είναι η μισή περίσεια σπίνς, μπορούμε να χρησιμοποιούμε την ενέργεια E αντί του m) όταν το σύστημα έχει $N=10^{22}$ σπινς. Να συγκρίνετε την τιμή που θα βρείτε με αυτή που προκύπτει αν αντικατασταθεί η τιμή του λογαρίθμου μιας ποσότητας ένα δισεκατομύριο φορές μικρότερης. Τι παρατηρείτε;

Δίδαγμα: μερικοί αριθμοί στην φυσική είναι πολύ μεγάλοι (π.χ. 10^9) αλλά άλλοι αριθμοί είναι πάρα, πάρα πολύ μεγάλοι (όπως ο $2^{10^{22}}$); Για να φανεί η διαφορά τους συγκρίνατε τους λογαρίθμους των δύο αριθμών που εκτιμούν περίπου το πλήθος των ψηφίων τους. Στην στατιστική μας απασχολούν βεβαίως οι πάρα, πάρα πολύ μεγάλοι αριθμοί.

Αν $g_N(m)=\sum_{\delta} g^{(1)}_{N_1}(\bar{m}_1+\delta)\, g^{(2)}_{N_2}(\bar{m}_2-\delta)$ από την άσκηση 2 να μετατρέψετε το άθροισμα σε ολοκλήρωμα ώστε :

$$\ln(g_N(m)) = \ln(g^{(1)}g^{(2)})_{max} + h(N).$$

Να υπολογίσετε την h(N). Να βρείτε την τάξη μεγέθους των δύο όρων στο άθροισμα. Τι συμβαίνει για N>>; Ποιά υπόθεση μας στηρίζει το παράδειγμα αυτό; (δίνονται: ln2=0.69 και $\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$)

5. Ένα σύστημα αποτελείται απο N ανεξάρτητα σπίνς που καταλαμβάνουν τις N θέσεις ενός πλέγματος είναι τοποθετημένο σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H. Το κάθε σπιν έχει μαγνητική ροπή μέτρου μ_0 και φοράς "άνω" ή "κάτω" αντίστοιχα ώστε η ενέργεια του "άνω" σπιν είναι $-\mu_0 H$ και του "κάτω" $+\mu_0 H$. Τι καθορίζει μια μικροκατάσταση και τι μια μακροκατάσταση του συστήματος όταν υπάρχουν συνολικά N_+ "άνω" σπινς; Να υπολογισθούν και να

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

σχεδιασθούν με σχετική ακρίβεια: η εντροπία S και η θερμοκρασία T συναρτήσει της ενέργειας E του συστήματος. Να δοθούν οι εκφράσεις των S και T στα όρια $E\to 0^+$ και $E\to 0^-$. Ποιά είναι η θερμοκρασία T που αντιστοιχεί στην χαμηλότερη ενέργεια; Τι παρατηρείτε; (Να χρησιμοποιήσετε τον τύπο του Stirling για το $N! = N^N e^{-N}$ και το ανάπτυγμα $\ln(1+x)=x$, που ισχύει για μικρό $x<<1$).

6. Συνέχεια της άσκησης 5, στην ισορροπία με θερμοκρασία T, αποτελούν και οι παρακάτω υπολογισμοί που αφορούν τον παραμαγνητισμό:

(i) της κλασματικής μαγνήτισης $\frac{M}{N\mu_0} = \frac{2m}{N}$ με 2m την περίσσεια των άνω σπινς,

(ii) της μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi=\frac{M}{H}$ στό όριο $H\to 0$) και

(iii) της ειδικής θερμότητας $C=\frac{dE}{dT}$, όπου E είναι η μέση τιμή της ενέργειας.

Να δώσετε τις γραφικές παραστάσεις αυτών των φυσικών μεγεθών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T. Ποιά είναι τα αποτελέσματα στο όριο $\mu_0 H<<k_B T$; Ποιός είναι ο νόμος Curie για την χ;

7. Συνέχεια της άσκησης 5, σε συνθήκες ισορροπίας με πεδίο H_i και θερμοκρασία T_i, αποτελούν και οι παρακάτω υπολογισμοί που αφορούν την μαγνητική ψύξη, μια μέθοδο με την οποία επιτυγχάνοντσι πολύ χσμηλές θερμοκρασίες:

Στην προσέγγιση $\mu_0 H<<k_B T$ και την απαίτηση η εντροπία S να μένει σταθερή στην αλλαγή σε πεδίο H_f να υπολογίσετε τον λόγο T_f/T_i ως συνάρτηση του λόγου H_f/H_i . Σε ένα πείραμα H_i=20000 Gauss και T_i=1°K το παραμαγνητικό υλικό ψύχθηκε στους 0.002°K. Ποιό ήταν το τελικό πεδίο; Πως θα μπορούσαμε να επιτύχουμε το απόλυτο μηδέν και γιατί δεν επιτυγχάνεται στην πράξη;

8. Ένα ακόμη παράδειγμα κλειστού συστήματος αποτελεί μια συσκευή που στο εσωτερικό της έχει N ζάρια. Αν κάθε φορά τα ζάρια ανακατεύονται ώστε η συσκευή στο εσωτερικό της να έχει μια ακολουθία N τυχαίων αριθμών (ο κάθε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

αριθμός απο 1 μέχρι 6) και στο εξωτερικό της να αναγράφεται το άθροισμα Α όλων των τιμών για τα Ν ζάρια διαιρεμένο με το Ν. Να υπολογισθούν: η μέση τιμή $<A>$, η διασπορά $<(\Delta A)^2>$ και η ποσοστική (ή σχετική) τυπική απόκλιση $\sqrt{<(\Delta A)^2>}/<A>$. Μελετείστε και το βιβλίο η "Φυσική Σήμερα", Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης, όπου υπάρχει με κάθε λεπτομέρεια αυτό το παράδειγμα κλειστού συστήματος (σχετική τυπική απόκλιση $\sqrt{<(\Delta A)^2>}/<A>.=0.91/\sqrt{N}$).

9. Αν το παραπάνω σύστημα με τα Ν ζάρια είναι αρχικά στην μικροκατάσταση {1,1,...,1} για τα Ν-σπινς και αναταράσσονται n ζάρια κάθε φορά. Πως μεταβάλλεται το Α σαν συνάρτηση του n; Τι συμβαίνει όταν το n υπερβεί το Ν; Να ορίσετε την κατάσταση ισορροπίας του συστήματος. Πόσες αναταράξεις n των ζαριών απαιτούνται για να επιστρέψει το σύστημα απο την κατάσταση ισορροπίας στην αρχική;

10. Αν το παραπάνω σύστημα με τα Ν ζάρια είναι αρχικά στην μικροκατάσταση {1,1,...,1} για τα Ν-σπινς και αναταράσσονται n ζάρια κάθε φορά. Πως μεταβάλλεται το Α σαν συνάρτηση του n; Τι συμβαίνει όταν το n υπερβεί το Ν; Να ορίσετε την κατάσταση ισορροπίας του συστήματος. Πόσες αναταράξεις n των ζαριών απαιτούνται για να επιστρέψει το σύστημα απο την κατάσταση ισορροπίας στην αρχική;

11. Αν αντί για τα ζάρια της συσκευής που είδαμε παραπάνω το σύστημά μας αποτελείται απο Ν μόρια σε συνθήκες ιδανικού αερίου με όγκο V, πίεση P και θερμοκρασία T να υπολογισθεί η εντροπία S του συστήματος. (Υπόδειξη: να λάβετε υπ' όψιν σας ότι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι $\Omega=(cV)^n$, με c=σταθ., αφού για ένα μόριο σε όγκο V είναι $\Omega=cV$ και τα Ν μόρια είναι στατιστικά ανεξάρτητα). Αν συνδυασθεί η σχέση που ευρέθη για την S με την σχέση απο τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο μεταξύ του απειροστικού μηχανικού έργου και της απειροστικής θερμότητας και αφού λάβετε υπ' όψιν και την κλειστότητα του συστήματος να αποδείξετε για μια ακόμη φορά την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΕ ΛΟΥΤΡΟ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ)

5.1 Γενικά για το κανονικό ensemble
5.2 Μεγάλο-κανονικό ensemble
5.3 Μέσες τιμές - ελεύθερη ενέργεια Helmholtz
5.4 Σύστημα N ανεξάρτητων σωματίων το καθένα με δύο καταστάσεις ενέργειας 0 και ε.
5.5 Αρνητική θερμοκρασία (μία νέα επίσκεψη)
5.6 Σωμάτιο σε "κουτί"
5.7 Συμπεράσματα
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

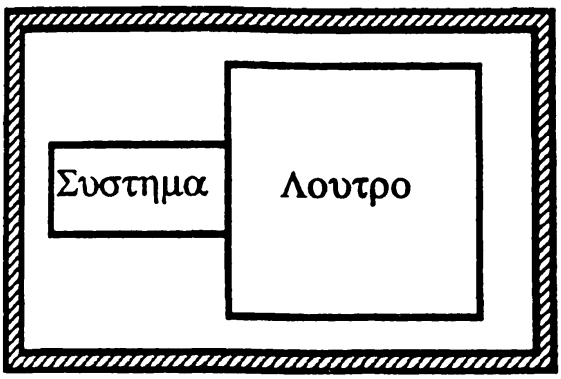
"στη μπανιέρα δυό–δυό ..."

Ελληνικό τραγούδι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

5.ΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE (ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΕ ΛΟΥΤΡΟ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ)

5. 1 Γενικά για το κανονικό ensemble (σύστημα σε λουτρό θερμότητας)



Σχ. 5.1. Σύστημα και λουτρό θερμότητας

Το κλειστό σύστημα παρουσιάζει ενδιαφέρον μόνο από θεωρητικής πλευράς. Πιο χρήσιμο για πρακτικούς υπολογισμούς είναι το σύστημα σε θερμική επαφή με λουτρό θερμότητας σταθερής θερμοκρασίας Τ. Ένα πρόβλημα συγκριτικά αυξημένης πολυπλοκότητας που μας οδηγεί στο κανονικό ensemble όταν επιτρέπεται η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του συστήματος και του λουτρού και στο μεγάλο-κανονικό ensemble όταν επιτρέπεται όχι μόνο η ανταλλαγή ενέργειας αλλά και σωματίων. Το σύστημα μπορεί να είναι ένα μικρό μακροσκοπικό σύστημα ή ένα διακρίσιμο μικροσκοπικό σύστημα (π.χ. ένα άτομο) ενώ το λουτρό είναι ένα πάρα πολύ μεγάλο σύστημα. Η ολική συσκευή που αποτελείται από το σύστημα και το λουτρό είναι μονωμένη από τον έξω κόσμο.

Γιατί όμως μας ενδιαφέρει το σύστημα σε λουτρό θερμότητας (π.χ. ένα μπουκάλι σε μια πισίνα); Στο κλειστό ή απομονωμένο σύστημα η πιθανότητα το σύστημα να καταλάβει μία από τις δυνατές μακροκαταστάσεις (ορισμένης ενέργειας) είναι μηδέν εκτός από την μακροκατάσταση που αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας. Στο σύστημα σε λουτρό θερμότητας υπάρχει μη μηδενική πιθανότητα το σύστημα να πάει σε κάθε μία από τις μακροκαταστάσεις του (δηλ. μπορεί να πάρει κάθε δυνατή τιμή της ενέργειας του). Φυσικά οι μακροκαταστάσεις καθορίζονται από τις ενεργειακές στάθμες E_n που προκύπτουν από την λύση της εξίσωσης Schrödinger του φυσικού

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προβλήματος είναι συνήθως εκφυλισμένες ώστε περισσότερες από μία ιδιοσυναρτήσεις $|n>$, δηλαδή μικροκαταστάσεις αντιστοιχούν σε μια ορισμένη E_n.

Το πρόβλημα του συστήματος σε λουτρό μπορεί να συνοψισθεί και στην εξής ερώτηση: Στην συνθήκη ισορροπίας ποιά είναι η πιθανότητα p_n να βρούμε το σύστημα σε κάθε μία από τις μικροκαταστάσεις $|n>$ με ενέργεια E_n; Για να οδηγηθούμε στην απάντηση ορίζουμε ως U_o την ολική ενέργεια του συστήματος+λουτρό. (Φυσικά οι αριθμοί σωματίων του συστήματος και λουτρού είναι σταθεροί στο κανονικό ensemble αφού δεν ανταλάσσονται σωμάτια). Η ολική U_o είναι σταθερή επομένως αν το σύστημα βρεθεί στην ενεργειακή στάθμη E_n το λουτρό θα έχει ενέργεια $U_o - E_n$, σίγουρα πολύ μεγαλύτερη από την E_n. Αν θεωρήσουμε από ένα αντίγραφο του συστήματος στην κάθε μια μικροκατάσταση $|n>$ τότε έχουμε το κανονικό ensemble ενώ η πιθανότητα το σύστημά μας να είναι στην $|n>$ θα είναι ανάλογη του αριθμού των μικροκαταστάσεων του λουτρού ενέργειας $U_o - E_n$. Αυτό προκύπει από την παρατήρηση ότι ο αριθμός των επιτρεπτών καταστάσεων (μικροκαταστάσεων) της ολικής κλειστής συσκευής του Σχ.5.1 είναι ίσος με τον αριθμό μικροκαταστάσεων του λουτρού με ενέργεια $U_o - E_n$ ώστε

$$g(\text{ολικής συσκευής}) = g(\text{λουτρού}) \tag{5.1}$$

αφού η g(λουτρού) είναι πολλές τάξεις μεγαλύτερη από τον αριθμό των μικροκαταστάσεων του συστήματος, λόγω του μεγάλου μεγέθους του λουτρού. Επομένως

$$p_n \propto g(U_o - E_n) \tag{5.2}$$

ή οι πιθανότητες p_{n_1} και p_{n_2} ώστε το σύστημα να είναι στις μικροκαταστάσεις $|n_1>$ και $|n_2>$

$$\frac{p_{n_1}}{p_{n_2}} = \frac{g(U_o - E_{n_1})}{g(U_o - E_{n_2})} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right), \tag{5.3}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου g είναι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων του λουτρού και $\Delta S=S(U_o- E_{n_1}) - S(U_o - E_{n_2})$, με S την εντροπία του λουτρού σύφωνα με τον τύπο (1.1).

Αν χρησιμοποιήσουμε το ανάπτυγμα Taylor

$$f(x + a) = f(x) + a\frac{df}{dx} + \frac{a^2}{2!}\frac{d^2f}{dx^2} + \dots ,$$

παίρνουμε αντίστοιχα

$$S(U_o - E) = S(U_o) - E\left(\frac{\partial S}{\partial U_o}\right)_{N_o} + \frac{E^2}{2!}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U_o^2}\right)_{N_o} + \dots \qquad (5.4)$$

Αν εφαρμόσουμε το ανάπτυγμα (5.4) με $E = E_{n_1}$ και $E = E_{n_2}$ και αφού λάβουμε υπ' όψη ότι οι όροι 2ης τάξης και παραπάνω μπορεί να αγνοηθούν, εφ' όσον $U_o >> E_n$, τότε

$$\Delta S = S(U_o - E_{n_1}) - S(U_o - E_{n_2}) = -(E_{n_1} - E_{n_2})\left(\frac{\partial S}{\partial U_o}\right)_{N_o} \qquad (5.5)$$

ενώ αν θυμηθούμε και τον ορισμό της απόλυτης θερμοκρασίας

$$\Delta S = -(E_{n_1} - E_{n_2})\frac{1}{T} \qquad (5.6)$$

όπου T είναι η σταθερή θερμοκρασία που χαρακτηρίζει το λουτρό. Από τις (5.1) και (5.6)

$$\frac{p_{n_1}}{p_{n_2}} = \frac{\exp(-E_{n_1}/k_B T)}{\exp(-E_{n_2}/k_B T)}$$

ή γενικότερα

$$p_n \propto \exp(-E_n/k_B T) \quad . \qquad (5.7)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Ο παράγοντας $\exp(-E_n/k_BT)$ είναι γνωστός ως ο παράγοντας Boltzmann και δίνει την πιθανότητα ώστε το σύστημα να έχει ενέργεια E_n όταν ευρίσκεται σε λουτρό με θερμοκρασία T ενώ η E_n είναι η ολική ενέργεια του συστήματος και όχι ενός σωματίου του. Αν κανονικοποιήσουμε την (5.7) ώστε $\sum_n p_n = 1$ προκύπτει η κατανομή Boltzmann

$$p_n = \frac{\exp(-E_n/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n/k_B T)} \tag{5.8}$$

ή διαφορετικά

$$p_n = \frac{1}{Z}\exp(-E_n/k_B T) = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_n)\ ,\ \beta = \frac{1}{k_B T}\ , \tag{5.9}$$

όπου

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T) = \sum_n \exp(-\beta E_n) \tag{5.10}$$

είναι η συνάρτηση επιμερισμού. Με τον ορισμό της p_n είμαστε τώρα σε θέση να υπολογίζουμε μέσες τιμές φυσικών μεγεθών*.

Στο ίδιο αποτέλεσμα (5.8) μπορεί να φθάσουμε και μέσω της αρχής της μεγίστης εντροπίας, όπως ήδη έχει γίνει στο Κεφ. 3.5, με μεγιστοποίηση της

$$\frac{S}{k_B} = -\sum_n p_n \ln p_n, \tag{5.11}$$

με τις συνθήκες

$$\sum_n p_n = 1$$

* Η κατανομή της εξ. (5.8) είναι γνωστή και ως κατανομή Boltzmann.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_n E_n p_n = <E> = \text{σταθ.} \qquad (5.12)$$

Η δεύτερη συνθήκη (απο την εξ. (5.12)) προϋποθέτει ότι και το αποτέλεσμα της μέτρησης της ενέργειας είναι γνωστό που εκφράζεται ως η μέση τιμή <E> που λαμβάνεται απο τα συστήματα του ensemble που είναι στις διαφορετικές στάθμες. Στην πράξη όμως μετριέται πάντα η θερμοκρασία (είναι γνωστή η $\beta = 1/k_B T$) που είναι ουσιαστικά το ίδιο πράγμα.

5. 2 Μεγάλο-κανονικό ensemble (σύστημα σε λουτρό θερμότητας και σωματίων)

Στην περίπτωση αυτή το σύστημα είναι σε επαφή με λουτρό σωματίων και ανταλάσσει ενέργεια, όπως στο κανονικό ensemble, αλλά και σωμάτια. Τώρα η ολική ενέργεια U_o αλλά και ο ολικός αριθμός σωματίων N_o του "συστήματος+λουτρό" παραμένουν σταθερές ενώ ο αριθμός των σωματίων N του συστήματος μεταβάλλεται. Η αντίστοιχη πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα με N σωμάτια στην κατάσταση |n> είναι

$$p_{N,n} \propto g(N_o - N, U_o - E_n) \ , \qquad (5.13)$$

όπου g είναι η συνάρτηση εκφυλισμού του λουτρού. Αντίστοιχα

$$\frac{p_{N_1 n_1}}{p_{N_2 n_2}} = \frac{g(N_o - N_{n_1}, U_o - E_{n_1})}{g(N_o - N_{n_2}, U_o - E_{n_2})} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right), \qquad (5.14)$$

ενώ το ανάπτυγμα Taylor για την ΔS δίνει, αν το λουτρό είναι μεγάλο,

$$\Delta S = S(N_o - N_{n_1}, U_o - E_{n_1}) - S(N_o - N_{n_2}, U_o - E_{n_2})$$

$$= -(N_{n_1} - N_{n_2}) \left(\frac{\partial S}{\partial N_o}\right)_{U_o} - (E_{n_1} - E_{n_2}) \left(\frac{\partial S}{\partial U_o}\right)_{N_o}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= -(N_{n_1} - N_{n_2}) \frac{(-\mu)}{T} - (E_{n_1} - E_{n_2}) \frac{1}{T} \ , \qquad (5.15)$$

αφού $\frac{-\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_o} \right)_{U_o}$ από τον ορισμό του χημικού δυναμικού. Έχουμε επομένως ότι η κανονικοποιημένη πιθανότητα και η συνάρτηση επιμερισμού στην γνωστή και ως κατανομή Gibbs είναι

$$p_{N,n} = \frac{1}{Z} \exp[\beta(N\mu - E_n)] \ ,$$

$$Z = \sum_N \sum_n \exp\left[\beta(N\mu - E_n)\right] \qquad (5.16)$$

αντίστοιχα, για το μεγαλοκανονικό ensemble. Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήξουμε αν μεγιστοποιήσουμε την εντροπία της πληροφορίας

$$\frac{S}{k_B} = -\sum_N \sum_n p_{N,n} \ln p_{N,n}$$

με τις εξής συνθήκες:

$$\sum_N \sum_n p_{N,n} = 1$$

$$\sum_N \sum_n E_n(N)\, p_{N,n} = U$$

$$\sum_N \sum_n N\, p_{N,n} = \langle N \rangle \qquad (5.17)$$

όπου <N> είναι ο μέσος αριθμός σωματίων στο σύστημα. Τώρα απαιτούνται τρεις πολλαπλασιαστές Lagrange, οι λ, β και γ που προσδιορίζονται από τις παραπάνω συνθήκες. Ο πολλαπλασιαστής μ συνδέεται με τον β μέσω της

σχέσης γ=β·μ και προκύπτει πάλι η (5.16). Το μεγαλοκανονικό στατιστικό ensemble χρησιμοποιείται στις περισσότερες περιπτώσεις αφού συμπεριλαμβάνει σαν μερική περίπτωση το κανονικό ensemble.

5. 3 Μέσες τιμές - ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

Έχουμε ήδη αναφέρει παραπάνω πως ο ορισμός της μέσης τιμής στο ensemble δίνει "εξ ορισμού" το ίδιο αποτέλεσμα με αυτόν της χρονικής μέσης τιμής. Μπορούμε να εκφράσουμε τις μέσες τιμές στο κανονικό ensemble

$$\langle A \rangle = \sum_n p_n A(n) \tag{5.18}$$

και στο μεγαλοκανονικό ensemble

$$\langle A \rangle = \sum_N \sum_n p_{N,n} A(N,n); \tag{5.19}$$

αντίστοιχα. Γενικότερα ισχύει η σχέση

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}\,(\hat{\varrho}\,\hat{A}) \tag{5.20}$$

όπου $\hat{\varrho} = \exp(-\beta \hat{H})/Z$ ή $\exp[\beta(N\mu - \hat{H}]/Z$ αντίστοιχα είναι οι πίνακες πυκνότητας με το Tr να δηλώνει το ίχνος των πινάκων $\hat{\varrho}$ και $\hat{A}$ που αναπαριστούν αντίστοιχους τελεστές και ισούται με το άθροισμα των διαγώνιων στοιχείων (ισχύει $\langle n|A|n\rangle = A_{nm} = 0$ όταν $n \neq m$).Η μέση τιμή της ενέργειας σε μια ορισμένη θερμοκρασία T (ή β) είναι

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n p_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$<E> = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \qquad (5.21)$$

ενώ η αντίστοιχη διασπορά $<(\Delta E)^2> = <E^2> - <E>^2$ υπολογίζεται αφού πρώτα βρεθεί η

$$<E^2> = \frac{1}{Z}\sum_n E_n^{\,2} e^{-\beta E_n}$$

$$= \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \qquad (5.22)$$

ενώ ισχύει

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left\{\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right\}$$

$$= -\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = -<E>^2 + <E^2> \ ,$$

ώστε

$$<(\Delta E)^2> = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \qquad (5.23)$$

Από τις (5.21) και (5.23) η διασπορά γράφεται και ως

$$<(\Delta E)^2> = -\frac{\partial}{\partial \beta}<E> \qquad (5.24)$$

ή

$$= -\frac{\partial <E>}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \beta} \qquad (5.25)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επομένως η διασπορά μπορεί να εκφρασθεί σαν συνάρτηση της θερμοχωρητικότητας σε σταθερό όγκο $C_V = \frac{\partial <E>}{\partial T}$

$$<(\Delta E)^2> = k_B T^2 C_V \ . \qquad (5.26)$$

Η ποσοτική τυπική απόκλιση της ενέργειας από την μέση της τιμής είναι

$$\frac{\sqrt{<(\Delta E)^2>}}{<E>} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{<E>} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ , \qquad (5.27)$$

γιατί είναι γνωστό ότι η μέση ενέργεια <E> και η θερμοχωρητικότητα C είναι εκτατικές μεταβλητές (ανάλογες του N). Η (5.27) μας βεβαιώνει πως η ποσοτική τυπική απόκλιση τείνει στο μηδέν όταν το $N \to \infty$ και η μέση τιμή <E> χαρακτηρίζει το σύστημα στην συνθήκη ισορροπίας με το λουτρό θερμότητας T. Τεράστιες διακυμάνσεις από την μέση τιμή της ενέργειας παρατηρούνται μόνο κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία T_c μεταβάσεων φάσης οπότε η εξ. (5.27) παύει να ισχύει.

Η εντροπία του συστήματος είναι η μέγιστη εντροπία της πληροφορίας επί την σταθερά του Boltzmann k_B που οδηγεί στο κανονικό ensemble (Κεφ.3.5)

$$S = - k_B \sum_n p \ln p_n$$

$$= - k_B \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} (-\beta E_n - \ln Z)$$

$$= k_B \ln Z + \frac{<E>}{T} \ . \qquad (5.28)$$

Αλλά η εντροπία μπορεί να χαρακτηριστεί και από τις ανεξάρτητες μεταβλητές N, T αντί των N, E (ή N, T και V αντί των N, E και V) αν εκφραστούν οι κατάλληλες ποσότητες συναρτήσει της T. Αυτό επιτυγχάνεται με ένα άλλο θερμοδυναμικό δυναμικό, την ελεύθερη ενέργεια(Κεφ. 2.6).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$F = \langle E \rangle - TS$$

$$= \langle E \rangle - k_B T \ln Z - \langle E \rangle$$

$$= - k_B T \ln Z \ , \qquad (5.29)$$

Η εξίσωση (5.29) γεφυρώνει την θερμοδυναμική με την στατιστική φυσική ώστε αν ευρεθεί η Z με μικροσκοπικό υπολογισμό μέσω της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz F ευρίσκονται και οι υπόλοιπες θερμοδυναμικές ποσότητες.

Στο κλειστό σύστημα η εντροπία έπαιρνε την μέγιστη τιμή της στην κατάσταση ισορροπίας ενώ στο σύστημα σε λουτρό θερμότητας η ελεύθερη ενέργεια φθάνει στην ελάχιστη τιμή της (γιατί;). Επομένως η έννοια της εντροπίας S χρησιμοποιείται για κλειστά συστήματα ενώ η ελεύθερη ενέργεια F για συστήματα σε λουτρό θερμότητας σε σταθερή θερμοκρασία T. Μπορεί να αποδειχτεί ότι ένα σύστημα σε λουτρό θερμότητας με δεδομένη μέση ενέργεια $\langle E \rangle$ έχει την ίδια εντροπία με αυτή ενός κλειστού συστήματος με ορισμένη ενέργεια $\langle E \rangle$ στη συνθήκη ισορροπίας. Στην περίπτωση T=0 έχουμε $F=\langle E \rangle$ και η ελεύθερη ενέργεια είναι ίση με την μέση ενέργεια ενώ για $T \neq 0$ η F είναι ίση με την $\langle E \rangle$ μείον ένα παράγοντα που είναι ανάλογος της αταξίας του συστήματος. Σαν συμπέρασμα λοιπόν αυτού του κεφαλαίου προκύπτει ότι όλη η θερμοδυναμική εξαρτάται από το άθροισμα $\sum_n e^{-\beta E_n}$, μέσω της εξίσωσης γέφυρας (5.29).

5. 4 Σύστημα N ανεξάρτητων σωματίων το κάθένα με δύο καταστάσεις ενέργειας 0 και ε

Έστω ένα σύστημα N σωματίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το κάθε σωμάτιο έχει δύο καταστάσεις με ενέργειες 0 και ε αντίστοιχα. Σκοπός

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μας είναι να εκτιμήσουμε την ενέργεια και την θερμοχωρητικότητα* του συστήματος σαν συναρτήσεις της θερμοκρασίας T. Αρχίζουμε με την μικροσκοπική περιγραφή του ενός σωματίου. Η συνάρτηση επιμερισμού και η μέση ενέργειά του είναι (με μικρά γράμματα για το ένα σωμάτιο)

$$z = 1 + e^{-\beta\varepsilon} \tag{5.30}$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{0.1 + \varepsilon\ e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon\ e^{-\beta\varepsilon}}{(1+e^{-\beta\varepsilon})} = \frac{\varepsilon}{(1+e^{+\beta\varepsilon})} = -\frac{\partial \ln z}{\partial\beta} \tag{5.31}$$

ενώ για τα N ανεξάρτητα σωμάτια προκύπτει ότι η μέση ενέργεια είναι

$$\langle E\rangle = N\langle\varepsilon\rangle = N\,\varepsilon\,\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\varepsilon}{1+e^{\beta\varepsilon}}\ , \tag{5.32}$$

και η θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο

$$C_V = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta}\right)_{N,V}\frac{d\beta}{dT} = \frac{1}{k_B T^2}\,\frac{\varepsilon\, e^{\beta\varepsilon}\, N\varepsilon}{(1+e^{\beta\varepsilon})^2}$$

$$= Nk_B(\beta\varepsilon)^2\,\frac{e^{\beta\varepsilon}}{(1+e^{\beta\varepsilon})^2}\ . \tag{5.33}$$

Στο Σχ. 5.2 έχουν σχεδιαστεί η $\langle E\rangle/\varepsilon$ και η C_v/Nk_B σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (k_BT/ε). Στα όρια μεγάλης και μικρής-T παίρνουμε αντίστοιχα:
(i)υψηλές T: $T \gg \varepsilon/k_B$ ή $(\beta\varepsilon) \ll 1$ ώστε να ισχύει το ανάπτυγμα $e^{\beta\varepsilon} \approx 1 + \beta\varepsilon$ και $\frac{1}{1\pm x} \approx 1 \mp x$ όταν $x \ll 1$. Άρα

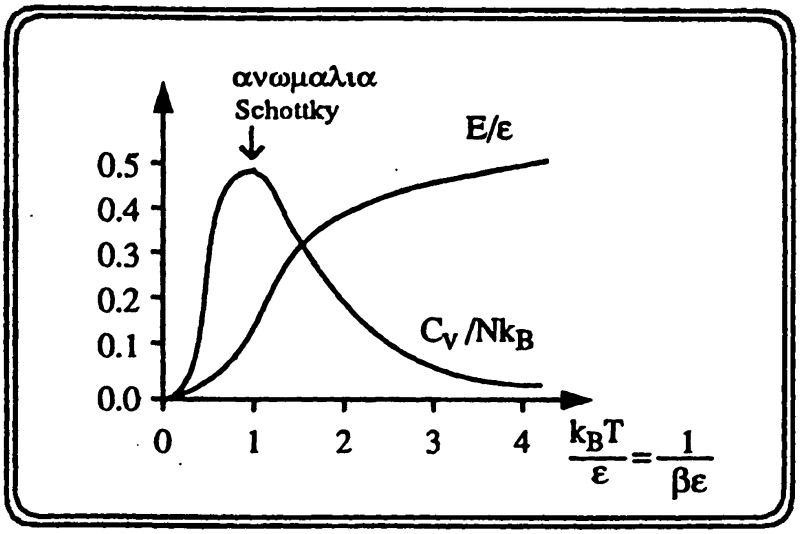
$$C_V \approx \frac{Nk_B(\beta\varepsilon)^2\,(1+\beta\varepsilon)}{(2+\beta\varepsilon)^2} = \frac{Nk_B(\beta\varepsilon)^2 + Nk_B(\beta\varepsilon)^3}{4 + 4(\beta\varepsilon) + (\beta\varepsilon)^2}$$

---

* Ο λόγος $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_y$ είναι η θερμοχωρητικότητα συστήματος στην μακροκατάσταση που ορίζεται από την θερμοκρασία T και κάποια άλλη μακροσκοπική παράμετρο y. Η ειδική θερμότητα ανά mole: $\frac{1}{\nu}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_y$ δεν εξαρτάται από την μάζα του υλικού (ν = αριθμός των mole).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\approx \frac{Nk_B(\beta\varepsilon)^2/4}{1+(\beta\varepsilon)/4} \approx \frac{N}{4} k_B(\beta\varepsilon)^2 \quad . \tag{5.34}$$



Σχ. 5.2. Η μέση ενέργεια <E>/ε και η θερμοχωρητικότητα C_V/Nk_B.

Επομένως $C_V \approx \frac{N}{4k_B}(\frac{\varepsilon}{T})^2$ και η C_V είναι ανάλογη του T^{-2} στο όριο αυτό. Για την μέση ενέργεια στο ίδιο όριο παίρνουμε

$$<E> \approx \frac{N\varepsilon}{2}\left(1-\frac{(\beta\varepsilon)}{2}\right) \quad . \tag{5.35}$$

(ii)χαμηλές Τ: $T << \varepsilon/k_B$ ή $(\beta\varepsilon)>>1$ ώστε ο $e^{\beta\varepsilon}$ είναι πολύ μεγάλος αριθμός και όλοι οι άλλοι μπορεί να αγνοηθούν στο άθροισμα

$$C_V = \frac{Nk_B(\beta\varepsilon)^2}{(1+e^{\beta\varepsilon})^2 e^{-\beta\varepsilon}} \approx \frac{Nk_B(\beta\varepsilon)^2}{e^{2\beta\varepsilon}e^{-\beta\varepsilon}} = Nk_B(\beta\varepsilon)^2 e^{-\beta\varepsilon} \tag{5.36}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ενώ $<E> \approx N\,\varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}$. Ο παράγοντας $e^{-\beta\varepsilon}$ μας σιγουρεύει ότι $C_V \to 0$ στο όριο $\beta\varepsilon >> 1$ (ή $T << \varepsilon$) με απότομο τρόπο, όπως φαίνεται στην αριστερή πλευρά του Σχ. 5. 2.

Θα υπολογίσουμε τώρα και την εντροπία S σαν συνάρτηση της μέσης ενέργειας <E> με δύο τρόπους.

1ος τρόπος:

Έχουμε

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial <E>}\right)_N \Rightarrow S(<E>) = \int_0^{<E>} \frac{d<E>}{T} \quad , \tag{5.37}$$

με $<E> = \dfrac{N\varepsilon}{1+e^{\beta\varepsilon}} \Rightarrow e^{\beta\varepsilon} = \dfrac{N\varepsilon - <E>}{<E>}$

$$\Rightarrow \beta\varepsilon = \ln(N\varepsilon - <E>) - \ln <E>$$

$$\Rightarrow (\beta\varepsilon)\, d<E> = -\ln(N\varepsilon - <E>)\, d(N\varepsilon - <E>) - \ln <E>\, d<E> \ . \tag{5.38}$$

Επομένως

$$S(<E>) = \int_0^{<E>} \frac{k_B}{\varepsilon} \{ -\ln(N\varepsilon - <E>)\, d(N\varepsilon - <E>) - \ln<E>\, d<E> \} \tag{5.39}$$

και αφού $-\int \ln x\, dx = x - x \ln x$ έχουμε

$$S(<E>) = \frac{k_B}{\varepsilon}\{ (N\varepsilon - <E>) - (N\varepsilon - <E>) \ln(N\varepsilon - <E>) + <E> - <E> \ln <E> \}\Big|_0^{<E>}$$

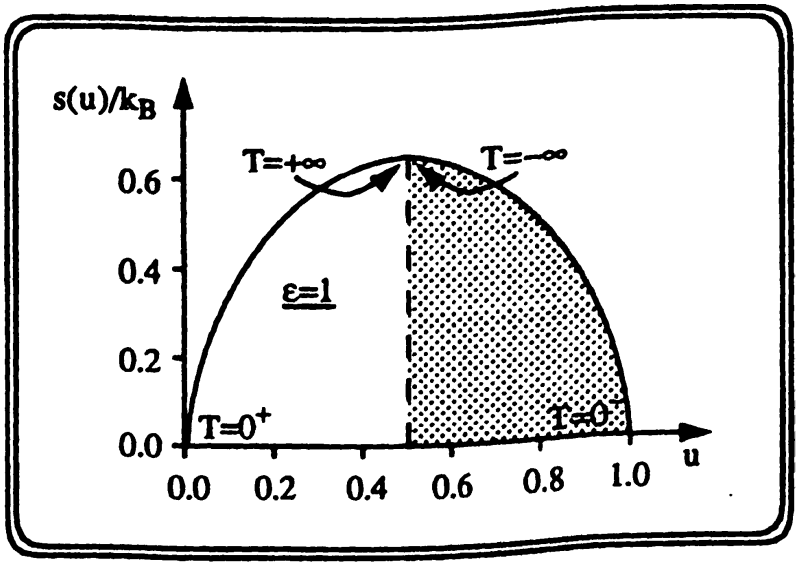
$$= \frac{k_B}{\varepsilon} \{ -<E> \ln <E> - (N\varepsilon - <E>) \ln(N\varepsilon - <E>) + N\varepsilon \ln(N\varepsilon) \} \ . \tag{5.40}$$

Για ένα σωμάτιο (N=1) και με $\varepsilon = 1$ η μέση ενέργεια είναι $u = <\varepsilon>$ και η εντροπία

$$s(u) = k_B\, [-u \ln u - (\varepsilon - u) \ln(\varepsilon - u)] \tag{5.41}$$

που φαίνεται στο Σχ.5.3. Αφού η κλίση της καμπύλης s(u) δίνει την 1/T η γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί σε αρνητική θερμοκρασία (Κεφ. 4.4).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχ. 5.3. Η εντροπία $s(u)/k_B$ για ένα σωμάτιο μέσης ενέργειας$u=\langle\varepsilon\rangle$ σε σύστημα δύο σταθμών ενεργειών μηδέν και μονάδα.

Πειραματικά όμως συνήθως μόνο η μέτρηση της S(T) είναι εφικτή μέσω της

$$d\langle E\rangle = \frac{d\langle E\rangle}{dT}\,dT$$

$$\Rightarrow\quad S(T) = \int_0^T dT\,\frac{1}{T}\,\frac{d\langle E\rangle}{dT} = \int_0^T dT\,\frac{C_V(T)}{T} \tag{5.42}$$

και αν ολοκληρώσουμε κατά παράγοντες

$$S(T) = \frac{\langle E\rangle}{T}\Big|_0^T + \int_0^T dT\,\frac{\langle E\rangle}{T^2} \quad . \tag{5.43}$$

Το ολοκλήρωμα $\int_0^T dT\,\frac{\langle E\rangle}{T^2} = N\int_0^T dT\,\frac{\varepsilon}{T^2}\,\frac{1}{1+e^{\beta\varepsilon}} = -N\,k_B\int_\infty^{\beta\varepsilon} dx\,\frac{1}{1+e^x}$, (με την αντικατάσταση $x=\beta\varepsilon \Rightarrow dx=-(\varepsilon/k_BT^2)\,dT$, $\beta\langle E\rangle \to 0$ και $\ln(1+e^{-\infty})=0$ όταν T

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

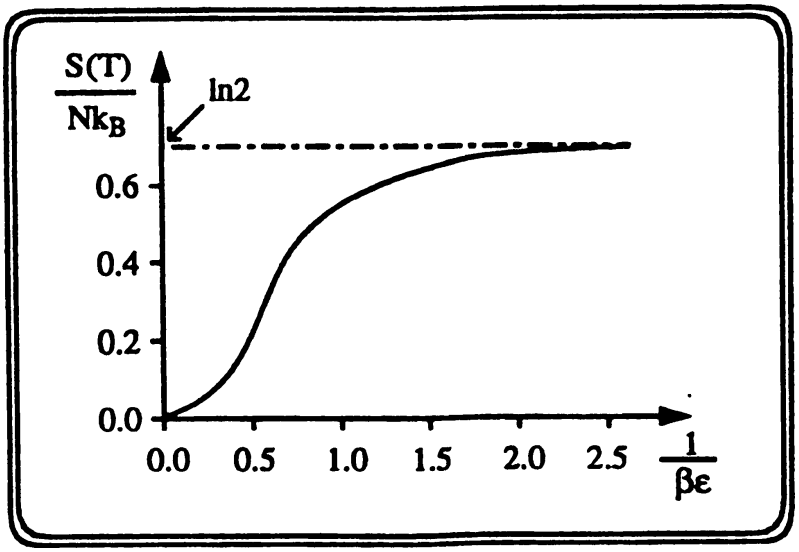
$\rightarrow 0$ ενώ $\int dx / (1+e^{x}) = -\ln(1+e^{-x})$, οπότε προκύπτει το αποτέλεσμα για την εντροπία

$$S(T) = N k_B \left[\frac{\beta\varepsilon}{1+e^{\beta\varepsilon}} + \ln (1+e^{-\beta\varepsilon})\right] \qquad (5.44)$$

Παρατηρούμε ότι για $T \rightarrow \infty$ η εντροπία γίνεται

$$S(T) \rightarrow N k_B \ln 2 = k_B \ln 2^N \quad , \qquad (5.45)$$

αφού στο όριο αυτό όλες οι 2^N μικροκαταστάσεις είναι επιτρεπτές. Δείτε ξανά τα αποτελέσματα του κλειστού συστήματος (Κεφ.4).



Σχ. 5.4. Η εντροπία $S(T)/Nk_B$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας Τ.

Οι πράξεις που μας οδήγησαν στην S(T) ήταν κάπως δύσκολες. Ευκολώτερα υπολογίζουμε την S(T) μέσω θερμοδυναμικής με τον εναλλακτικό τρόπο:

2ος τρόπος: Αφού

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (F = \langle E \rangle - TS) \tag{5.46}$$

ενώ οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές ποσότητες του ενός σωματίου είναι f και s. Υπολογίζουμε κατευθείαν τις f και s του ενός σωματίου (απο την εξ. (5.30))

$$f = -k_B T \ln (1 + e^{-\beta\varepsilon}) \tag{5.47}$$

$$s(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \left[\frac{\beta\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}} + \ln (1 + e^{-\beta\varepsilon}) \right]. \tag{5.48}$$

Η εξ. (5.48) οδηγεί στην προηγούμενη έκφραση (5.44) για την εκτατική μεταβλητή $S(T)=N\, s(T)$.

Άσκηση: Να επαναλάβετε τους υπολογισμούς στην περίπτωση του NO (μόριο νιτρικού οξέως) σε ένα πεδίο $\vec{B}$ με δύο επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες ε_1 και ε_2 (μη εκφυλισμένες). Να υπολογίσετε τις ποσότητες ενός σωαματίου: z, $u=\langle\varepsilon\rangle$, c(T), f(T) και s(T). Παρατηρείστε ότι για υψηλή T ($k_BT >> (\varepsilon_2-\varepsilon_1)$) η ποσοτική τυπική απόκλιση $\frac{\sqrt{(\Delta\varepsilon)^2>}}{u}$ είναι $(\varepsilon_2+\varepsilon_1)/(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$ που δεν εξαφανίζεται όπως συνήθως. Αυτό οφείλεται στην προσπάθειά μας να μιλήσουμε για στατιστική ενός σωματίου(!*) και δεν πρόκειται να μετρήσουμε βέβαια μακροσκοπικές ποσότητες ενός σωματίου. Η <E> του συστήματος N ανεξάρτητων σωματίων είναι βέβαια $N\langle\varepsilon\rangle$ και έχει απότομη κατανομή (ή σχετική απόκλιση $\frac{1}{\sqrt{N}}$ κατά το γνωστά). Να δείξετε επίσης τι συμβαίνει στο σύστημα ενός μορίου για χαμηλές T.

---

* αν είναι δυνατόν κι όμως κάτι κάνουμε, φυσικά η ποσοτική απόκλιση είναι τώρα $\frac{1}{\sqrt{1}} = 1$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

5. 5.Αρνητική απόλυτη θερμοκρασία

Στο Κεφ. 4.4 από τη μορφή της εντροπίας σαν συνάρτηση της ενέργειας S(E) διαπιστώθηκε ότι στο κλειστό σύστημα των N σπινς η παράγωγος $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N$ είναι αρνητική σε μια ενεργειακή περιοχή. Επομένως σύμφωνα με τον ορισμό της θερμοκρασίας $\left(\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{VN}\right)$ και η θερμοκρασία T είναι αρνητική στην ίδια περιοχή. Σύμφωνα με τον ορισμό των παραγόντων του Boltzmann (εξ. 5.7) για δύο καταστάσεις "πάνω" και "κάτω" με ενέργειες ε_2 και ε_1 αντίστοιχα έχουμε τον λόγο κατάληψης:

ε_2 _____

$$\frac{p(\text{πάνω})}{p(\text{κάτω})} = e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/k_BT} \qquad (5.49)$$

ε_1 _____

Αν $e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/k_BT}<1$ τότε λογαριθμίζοντας την πρώτη ανισότητα παίρνουμε ότι $-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/k_BT<0$. Η ανισότητα ισχύει για $T>0$, αφού $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, και σημαίνει αμέσως πως $\frac{p(\text{πάνω})}{p(\text{κάτω})}<1$ που έχει ως αποτέλεσμα η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη να παρουσιάζει μεγαλύτερο δείκτη κατάληψης απο την πάνω. Στο όριο $T \to 0^+$ μόνο η χαμηλότερη στάθμη είναι κατειλημμένη ενώ στο αντίθετο όριο $T \to +\infty$ ο λόγος των πιθανοτήτων (5.49) γίνεται μονάδα και η ανώτερη στάθμη είναι εξίσου κατειλημμένη με την χαμηλότερη.

Για αρνητική απόλυτη θερμοκρασία $T<0$ ισχύουν τα αντίθετα. Η ανισότητα είναι $\frac{p(\text{πάνω})}{p(\text{κάτω})}>1$ και έχει ως αποτέλεσμα η υψηλότερη ενεργειακή στάθμη να παρουσιάζει μεγαλύτερο δείκτη κατάληψης απο την κάτω (συνεπάγεται $T<0$). Στην οριακή περίπτωση $T \to 0^-$ (από την αρνητική πλευρά των θερμοκρασιών) μόνο η ανώτερη στάθμη είναι κατειλημμένη, ενώ για $T \to -\infty$ ο λόγος κατάληψης γίνεται πάλι μονάδα. Επομένως απο αυτό το παράδειγμα μπορούμε να συμπεράνουμε:

Συμπέρασμα: στην περίπτωση της αρνητικής απόλυτης θερμοκρασίας υπάρχει μεγαλύτερος βαθμός κατάληψης των ανώτερων ενεργειακών σταθμών σε σχέση με τις κάτω.

Είναι προφανές ότι για να επιτευχθεί η αρνητική απόλυτη Τ και να αποτελεί μια ποσότητα με φυσική σημασία πρέπει να υπάρχει άνω όριο στο φάσμα των ενεργειακών σταθμών. Γιατί αν δεν υπάρχει άνω όριο τότε η ενεργειακή στάθμη με $E = \infty$ έχει τον μεγαλύτερο δείκτη κατάληψης για μικρές και αρνητικές Τ. Παρατηρείστε επίσης ότι οι αρνητικές θερμοκρασίες είναι θερμότερες από τις θετικές(γιατί;) Επομένως η κλίμακα θερμοκρασιών από το ψυχρό στο θερμό είναι: +0 °K . . ., +300 °K,. . . , $+\infty$ °K,$-\infty$ °K, . . ., −300 °K, . . ., 0 °K. Επίσης αν ένα σύστημα με T<0 έρθει σε επαφή με σώμα με T>0 θα έχουμε μεταφορά ενέργειας από το αρνητικής Τ στο θετικής Τ (αφού το σώμα αρνητικής Τ είναι θερμότερο!).

5. 6.Σωμάτιο σε "κουτί"

Θα κλείσουμε το Κεφάλαιο 5 με την ανάλυση ενός σωματίου σε κουτί που έχει άμεση εφαρμογή στην περίπτωση του πολύπλοκου προβλήματος του ιδανικού αερίου (ΤΟΜΟΣ ΙΙ) από κβαντομηχανική άποψη*. Θεωρούμε, λοιπόν ένα κυβικό κουτί πλευράς $\alpha = V^{1/3}$ (αφού ο όγκος του θα είναι $V=\alpha^3$) με κβαντομηχανικές καταστάσεις (ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος) τις $|n_1,n_2,n_3\rangle$, που χαρακτηρίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς n_1, n_2,και n_3 με τους n_i (i = 1, 2, 3) θετικούς ακέραιους αριθμούς. Οι $|n_1,n_2,n_3\rangle$ αντιστοιχούν στις ενεργειακές στάθμες ($\hbar=h/2\pi$)

$$\varepsilon_{n_1n_2n_3} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \ , \ n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \ldots . \qquad (5.50)$$

Παρατηρείστε ότι η ιδιοκατάσταση $|13,3,4\rangle$ δίνει την ίδια ενέργεια με την $|5,5,12\rangle$ ($\varepsilon_{13,3,4} = \varepsilon_{5,5,12}$) άρα αναμένεται και εδώ έντονο το φαινόμενο

* Παράρτημα Γ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εκφυλισμού. Αυτό συμβαίνει επειδή η ενέργεια $\varepsilon_{n_1 n_2 n_3}$ εξαρτάται μόνο από το άθροισμα $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$.

Η συνάρτηση επιμερισμού είναι

$$z = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \exp\left[- (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_BT} \right] \qquad (5.51)$$

και το άθροισμα αυτό είναι ως προς όλους τους χβαντικούς αριθμούς n_1, n_2 και n_3 (δηλ. αθροίζουμε ως προς τις ιδιοσυναρτήσεις και όχι τις ενέργειες). Το άθροισμα της εξ. (5.51) είναι δύσκολο να γίνει άν το τριπλό άθροισμα δεν παραγοντοποιηθεί ως εξής:

$$z = \left\{ \sum_{n_1} \exp\left(- n_1^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_BT} \right) \right\} \left\{ \sum_{n_2} \exp\left(- n_2^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_BT} \right) \right\}$$

$$\left\{ \sum_{n_3} \exp\left(- n_3^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_BT} \right) \right\}$$

$$= \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(- n^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_BT} \right) \right]^3 \qquad (5.52)$$

Δυστυχώς ούτε κι αυτό το άθροισμα μπορεί να γίνει αναλυτικά. Για μικρά σωμάτια ($m \approx 10^{-22}$ gr) σε μακροσκοπικό όγκο $V=1$ cm^3 ο όρος $\frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}}$ είναι πολύ μικρός σε σχέση με την θερμική ενέργεια του μορίου k_BT όσο χαμηλή κι αν είναι η θερμοκρασία T που μας ενδιαφέρει. Αν θεωρήσουμε το n ως συνεχή μεταβλητή και ρωτήσουμε πόσες καταστάσεις υπάρχουν στο dn για $k_BT >> \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}}$ (ή $T >> \Theta_t \equiv \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_B}$ *) έχουμε το μισό ολοκλήρωμα του Gauss (Παρ.Α)

* Η Θ_t είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική ενέργεια του σωματίου.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_BT}\right) \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-n^2 \frac{\Theta_t}{T}\right) dn$$

$$= \left[\frac{\pi T}{4\Theta_t}\right]^{1/2} . \qquad (5.53)$$

Επομένως

$$z = \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V \ , \qquad (5.54)$$

$$f = -\frac{3}{2} k_BT \ln\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right) - k_BT \ln V \ , \qquad (5.55)$$

$$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T = \frac{k_BT}{V} \quad \text{και} \qquad (5.56)$$

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = k_B \ln V + \frac{3}{2} k_B \ln T + \frac{3}{2} k_B \ln\left(\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{3}{2} k_B \qquad (5.57)$$

Η ενδεχόμενη ανησυχία μας στην παρατήρηση ότι $s \to -\infty$ όταν $T \to 0$ είναι αβάσιμη αφού τα παραπάνω ισχύουν μόνο για μεγάλες θερμοκρασίες T και όχι για μικρές T. Στις χαμηλές T η z προσεγγίζεται απο το $\exp\left(-3n^2 \frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_BT}\right)$ ενώ ικανοποιεί τον τρίτο νόμο μόνο σε αφύσικα χαμηλές θερμοκρασίες γιατί ο $\frac{\hbar^2\pi^2}{2mV^{2/3}k_B}$ είναι σχετικά μεγάλος αριθμός.

Άσκηση1: Να δείξετε πως το αποτέλεσμα για την θερμοχωρητικότητα του ενός μορίου είναι

$$c_V = \frac{3}{2} k_B. \qquad (5.58)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άσκηση2: Να δείξετε πως οι σχετικές διακυμάνσεις στην ενέργεια του ενός μορίου είναι

$$\frac{\sqrt{<(\Delta\varepsilon)^2>}}{u} = \frac{k_B T}{u}\sqrt{\frac{c_V}{k_B}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 0.816 . \qquad (5.59)$$

---

5. 7.Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της κλασσικής στατιστικής Boltzmann και Gibbs μελετήσαμε το κανονικό και μεγαλοκανονικό ensembles, αντίστοιχα. Επειδή τα σωμάτια είναι διακρίσιμα αρχίζουμε απο την στατιστική του ενός σωματίου και εύκολα τα αποτελέσματα γενικεύονται για κάθε N. Πρέπει όμως να θυμόμαστε ότι η ιδέα να εφαρμόσουμε στατιστική μηχανική για συστήματα του ενός σωματίου απαιτεί προφυλάξεις γιατί οι ενεργειακές διακυμάνσεις δεν είναι μικρές σε αυτά τα συστήματα με αποτέλεσμα οι απαιτήσεις μας για "... την συνηθισμένη" απότομη κατανομή πιθανότητας δεν ικανοποιούνται. Αλλά η τεχνική αυτή να επιλύουμε ως προς z για να βρούμε τελικά την Z θα αποδειχτεί πολύ χρήσιμη στον ΤΟΜΟ ΙΙ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΚΑΝΟΝΙΚΟ ENSEMBLE

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ:

1. Να δικαιολογήσετε αν υπάρχει ή όχι αντίφαση μεταξύ του ορισμού της πιθανότητας μιας μικροκατάστασης α : $p_\alpha = \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{Z}$ και της σχέσης για την ποσοστική τυπική απόκλιση $\frac{\sqrt{<(\Delta E)^2>}}{<E>} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$ που δηλώνει πως οι διακυμάνσεις της ενέργειας γύρω απο την μέση τιμή <E> είναι αμελητέες στο όριο του μεγάλου N.

2. Σε ένα σύστημα δύο σταθμών 1 και 2 με εκφυλισμούς $g_1=1$ και $g_2>>1$ που είναι σε επαφή με λουτρό θερμοκρασίας T τι θα συμβεί αν η ενεργειακή τους διαφορά είναι μικρή (και επίσης όταν δεν είναι μικρή) σε σχέση με την θερμική ενέργεια k_BT;

3. Τι εννοούμε με την συνάρτηση επιμερισμού Z και πως την χρησιμοποιούμε στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών δυναμικών;

4. Αν Z_1 και Z_2 είναι οι συναρτήσεις επιμερισμού για δύο ανεξάρτητα συστήματα 1 και 2 ποιά είναι η Z γα το συνδυασμένο σύστημα, όταν τα δύο συστήματα είναι σε θερμική επαφή με λουτρό θερμοκρασίας T;

5. Αν η ποσοστική τυπική απόκλιση είναι $\frac{\sqrt{<(\Delta E)^2>}}{<E>}$ να εκφραστεί σαν συνάρτηση της θερμοχωρητικότητας στην κανονική κατανομή σε σταθερό όγκο C_V. Ποιές μεταβλητές είναι εκτατικές και σε ποιό συμπέρασμα οδηγείστε σχετικά με την ποσοστική τυπική απόκλιση συστήματος N σωματιδίων;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

6. Να περιγράψετε τον 3ο νόμο της θερμοδυναμικής. Δώστε την φυσική σημασία της έννοιας της αρνητικής απόλυτης θερμοκρασίας. Παραβιάζει τον 3ο νόμο και γιατί; Να δώσετε ένα παράδειγμα στο οποίο η αρνητική απόλυτη θερμοκρασία μπορεί να επιτευχθεί. Γιατί η αρνητική θερμοκρασία δεν έχει νόημα στην κλασσική θερμοδυναμική;

ΑΣΚΗΣΕΙΣ:

1. Στην κανονική κατανομή (κανονικό ensemble) να δείξετε ότι η θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο συνδέεται με την διασπορά της ενέργειας με την σχέση:

$$C_V = \frac{<(E-<E>)^2>}{k_B T^2}.$$

2. (i).Απο τον θερμοδυναμικό ορισμό της ελεύθερης ενέργειας F αφού εκφράσετε την C_V σαν συνάρτηση της F με την "εξίσωση της γέφυρας" να εκφραστεί σαν συνάρτηση της συνάρτησης επιμερισμού Z.

(ii). Ένα σύστημα έχει δύο καταστάσεις με ολική ενέργεια E_0 και E_1, αντίστοιχα. Να βρείτε την Z και την C_V.

3. (i).Να δείξετε ότι η μέση ενέργεια ενός συστήματος σε επαφή με λουτρό θερμοκρασίας T είναι

$$<E> = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta},$$

όπου Z είναι η συνάρτηση επιμερισμού $Z=\sum_n \exp(-\beta E_n)$ με το άθροισμα σε όλες τις καταστάσεις n.

(ii).Να υπολογίσετε την μέση τιμή $<E^2>$ και την διασπορά $\sigma^2 = <(\Delta E)^2> = <(E-<E>)^2>$.

(iii).Να υπολογίσετε την τυπική απόκλιση $\sqrt{<(\Delta E)^2>}$ σαν συνάρτηση της θερμοχωρητικότητας και της απόλυτης θερμοκρασίας.

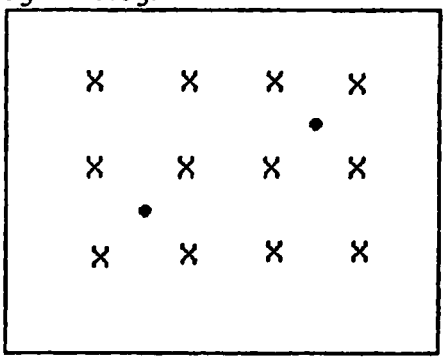
(iv).Να βρείτε την $\frac{\sqrt{<(\Delta E)^2>}}{<E>}$ για το μονατομικό ιδανικό αέριο.

4. Ενα σύστημα αποτελείται από 5 σωμάτια με "ονόματα" Α, Β, Γ, Δ και Ε ενώ το καθένα μπορεί να βρίσκεται σε μη εκφυλισμένες καταστάσεις ενός σωματίου, με ενέργειες 0, ε, 2ε. Αν το σύστημα έχει ενέργεια $(3\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})\varepsilon$, με το

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

εύρος των ενεργειακών τιμών να καθορίζεται απο σφάλματα στις χρήσεις οργάνων, ποιοί είναι οι μέσοι αριθμοί των σωματίων σε κάθε ενέργεια;

5. Η εικόνα δείχνει ένα τμήμα ενός μονοατομικού κρυστάλλου Ν ατόμων, όπου τα x παριστάνουν την κανονική θέση των ατόμων. Σε υψηλές θερμοκρασίες μερικά άτομα μπορεί να αφήσουν τις θέσεις τους και να δημιουργήσουν κενά μετακινούμενα σε ενδιάμεσες θέσεις που παριστάνονται με τις μαυρισμένες τελείες.



Αν ένα άτομο είναι σε μια τέτοια ενδιάμεση θέση, έχει μια επιπλέον ενέργεια ε απο αυτή που έχει στην κανονική του θέση. Αν πάρουμε το μηδέν της ενέργειας να είναι η ενέργεια του σχηματισμού όπου όλα τα άτομα είναι στην κανονική τους θέση να δείξτε ότι η ενέργεια για οποιοδήποτε άλλο σχηματισμό είναι

$$E_n = n\varepsilon,$$

όπου n είναι ο αριθμός των ενδιάμεσων θέσεων. Να δείξετε ότι, για δεδομένο n, ο αριθμός των δυνατών σχηματισμών είναι

$$\left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2$$

(Να λάβετε υπ' οψιν ότι υπάρχουν Ν κανονικές θέσεις και Ν ενδιάμεσες). Αυτά τα δύο αποτελέσματα μας δίνουν τις "ενεργειακές στάθμες" του συστήματος καθώς και τους εκφυλισμούς της κάθε στάθμης. Επίσης να δείξετε ότι η πιθανότητα ενός συστήματος με ενέργεια nε είναι

$$P(n\varepsilon)=\left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2 \left(\frac{e^{-\beta n\varepsilon}}{Z}\right)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου $Z=\sum_{n=0}^{N}[\frac{N!}{n!(N-n)!}]^2 e^{-\beta n\varepsilon}$. Κάνοντας χρήση του προσσεγγιστικού τύπου του Stirling βρείτε την μέση τιμή του πε και επομένως και του n και να δείξετε ότι η αντίστοιχη κατανομή πιθανότητας έχει μια αιχμηρή κορυφή γύρω απο την μέση τιμή.

6. Θεωρείστε ένα άτομο σε ένα κουτί με τέσσερις πιθανές καταστάσεις αυτές που έχουν ενέργειες 0 (μονός εκφυλισμός), ε (με διπλό εκφυλισμό) και 2ε (πάλι με μονό εκφυλισμό). Υπολογίστε την θερμοχωρητικότητα και την εντροπία του συστήματος του ατόμου και να τις σχεδιάσετε σαν συναρτήσεις της θερμοκρασίας Τ. Να συζητήσετε την μορφή της καμπύλης της εντροπίας σε σχέση με την αβεβαιότητα. Δείξτε ότι δεν είναι δυνατόν να έχουμε στατιστική περιγραφή για το σύστημα του ενός ατόμου αφού βρείτε πρώτα μια έκφραση για την κλασματική (ή ποσοστική) διακύμανση της ενέργειας.

7. Το CO_2 είναι ένα γραμμικό μόριο με τέσσερεις τρόπους ταλάντωσης σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες Θ_v = 3360°K, 1890°K, 954°K και 954°K ξανά (υπάρχουν δηλαδή δύο τρόποι ταλάντωσης με την συχνότητα 954°K). Υπολογίστε την ταλαντωτική θερμοχωρητικότητα του μορίου στους 312°K.

8. Υπολογίστε την κλασματική απόκλιση της ενέργειας για 2 διακρίσιμα σωμάτια σε κουτί και συγκρίνετε το αποτέλεσμα με την εξίσωση

$$\frac{(<(\Delta E)^2>)^{1/2}}{u}=\frac{k_B T}{u}(\frac{C_v}{k_B})^{1/2}=(\frac{2}{3})^{1/2}=0.816.$$

9. Τα δύο μισά ενός μορίου αιθανίου μπορεί να περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό C—C . Πως περιμένετε (ποιοτική εξήγηση) την δυναμική ενέργεια του μορίου να εξαρτάται από την γωνία περιστροφής; Συζητείστε πως μεταβάλλεται η θερμοχωρητικότητα αυτού του τρόπου διέγερσης να με την θερμοκρασία Τ: (α) σε επαρκώς υψηλή Τ και (β) σε επαρκώς χαμηλή Τ. Δείξτε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

γιατί είναι εύλογο η θερμοχωρητικότητα να γίνεται μέγιστη μεταξύ αυτών των δύο περιοχών.

10. Με δεδομένο τον στατιστικό ορισμό της εντροπίας απο τον Boltzmann να παρουσιάσετε με σαφήνεια το φυσικό του νόημα. Θεωρείστε ένα σύστημα δύο ενεργειακών σταθμών που αποτελείται απο n_1 σωμάτια στην πρώτη ιδιοκατάσταση, ενέργειας E_1, και n_2 στην δεύτερη ιδιοκατάσταση, ενέργειας E_2, αντίστοιχα. Το σύστημα είναι σε επαφή με λουτρό θερμοκρασίας T. Εάν σε μια μονή κβαντική εκπομπή προς το λουτρό ο πληθυσμός αλλάζει σε $n_2 \rightarrow n_2-1$ και $n_1 \rightarrow n_1+1$ όταν $n_1, n_2 >> 1$ να δώσετε την έκφραση της εντροπιακής μεταβολής:

(i). στο σύστημα των δύο σταθμών και

(ii). στο λουτρό.

(iii). Απο τις (i) και (ii) να βρείτε τον λόγο n_1/n_2 σύμφωνα με την σχέση του Boltzmann.

(Απάντηση: $\Delta S_1 = k_B \ln \frac{n_2}{n_1+1} \approx k_B \ln \frac{n_2}{n_1}$, $\Delta S_2 = \ln \frac{E_2-E_1}{T}$, $\frac{n_2}{n_1} = \exp[-\frac{E_2-E_1}{k_B T}]$).

11. Να υποθέσετε ότι η πίεση P, ό όγκος V και ο αριθμός των μορίων του αέρα συνδεόνται με την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου $PV=N k_B T$ όταν η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι T. Να υπολογίσετε πως μειώνονται η πυκνότητα $n=N/V$ και η πίεση P συναρτήσει της αύξησης του υψομέτρου h. Να υποθέσετε ότι η επιτάχυνση της βαρύτητας είναι g και η θερμοκρασία T είναι ανεξάρτητη του υψομέτρου h. Να σχολιάσετε το αποτέλεσμα σε σχέση με την κανονική κατανομή.

(Απάντηση: $n=\exp[-\frac{mgh}{k_B T}]$ και $P=\frac{n}{k_B T} = \frac{\exp[-\frac{mgh}{k_B T}]}{k_B T}$)

12. Θεωρείστε ένα emsemble απο N συστήματα δύο σταθμών ενέργειας 0(βασική) και ε(διεγερμένη) για το καθένα. Να βρείτε και να σχεδιάσετε την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πιθανότητα ώστε ένα απο τα συστήματα να είναι στην βασική στάθμη καθώς και την εντροπία της συλλογής.

13. Να βρείτε την θερμοχωρητικότητα για ένα σύστημα με μια διεγερμένη κατάσταση ενέργειας Δ πάνω απο την βασική, σαν συνάρτηση του Δ. Να να σχεδιάσετε το αποτέλεσμα και να δώσετε τις εκφράσεις στα όρια χαμηλής και υψηλής Τ.

14. Να υπολογίσετε τις διακυμάνσεις $\langle(\Delta E)^3\rangle = \langle(E-\langle E\rangle)^3\rangle$ και να δείξετε τις τιμές τους στην περίπτωση του ιδανικού αερίου.

15. Στην κανονική κατανομή (κανονικό ensemble), η πιθανότητα ένα σύστημα να έχει μια συγκεκριμένη ενέργεια (όχι κατάσταση!) E_m, δίνεται απο την σχέση:

$$p_m = \frac{g_m e^{-\beta E_m}}{Z},$$

όπου Z είναι η συνάρτηση επιμερισμού και $\beta=1/k_B T$. Αν θεωρήσετε ότι πρόκειται για το σύστημα των N σπινς σε θερμική επαφή με λουτρό απόλυτης θερμοκρασίας Τ με 2m την περίσσεια των "ανω" σπινς σε σχέση με σταθερής άνω φοράς μαγνητικού πεδίου μέτρου B και ενέργεια $E_m=-2\mu_0 B$, ποιά είναι η πιθανότητα να βρουμε το σύστημα σε μια ορισμένη κατάσταση ενέργειας E_m; Άν το σύστημα έχει σταθερή ενέργεια E_m ποιά είναι η πιθανότητα βρεθεί σε μία ορισμένη μικροκατάσταση; Αν ο εκφυλισμός (ή συνάρτηση εκφυλισμού) g_m της ενεργειακής στάθμης μεταβάλλεται με τον νόμο δύναμης E_m^{α}, όπου $0\leq\alpha\leq1$, να υπολογίσετε τον λόγο των πιθανοτήτων για να βρεθεί το σύστημα με $E_m=U$ και $E_m=100U$, αντίστοιχα. Αν θεωρήσουμε ότι η πιθανότητα εκτιμάται απο τον αριθμό των φορών που συμβαίνει ένα γεγονός σε έναν πολύ μεγάλο αριθμό όμοιων συστημάτων δια τον αριθμό αυτών των συστημάτων, πόσα απο τα συστήματα θα είχαν ενέργεια 100U αν 1000 απο αυτά είχαν ενέργεια U; Πόσα παρόμοια συστήματα χρειαζόμαστε για να υπάρχει μια "λογική" πιθανότητα να βρούμε ένα σύστημα με ενέργεια 100 U;

16. Το παραμαγνητικό στερεό σε λουτρό απόλυτης θερμοκρασίας Τ(κανονικό ensemble): Το κάθε σπίν έχει δύο καταστάσεις "άνω" και "κάτω" με ενέργειες $-\mu B$ και $+\mu B$, αντίστοιχα. Να εύρετε τις αντίστοιχες πιθανότητες κατάληψης της κάθε κατάστασης, να υπολογίσετε την z, την μέση ενέργεια $\langle \varepsilon \rangle$ και την μέση μαγνήτιση $\langle \mu \rangle$ για το ένα σπιν αλλά και για τα N σπινς($E=N\langle \varepsilon \rangle$ και $M=N\langle \mu \rangle$). Να σχεδιάσετε τα παραπάνω φυσικά μεγέθη σαν συνάρτηση της μεταβλητής $x=\beta\mu$, όπου $\beta=1/k_B T$ και να δώσετε τις εκφράσεις για $x<<$ και $x>>1$ καθώς και τον νόμο του Curie για την μαγνητική επιδεκτικότητα χ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

6.1 Παραμαγνητισμός
6.2 Το περιστρεφόμενο διατομικό μόριο
6.3 Θερμοχωρητικότητες στερεών
6.4 Επίλογος
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ-ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

6. 1 Παραμαγνητισμός

Θα εξετάσουμε το γνωστό μας παραμαγνητικό σύστημα (απο το Κεφ.4) των N σπινς σε επαφή με λουτρό θερμοκρασίας T. Η μέση ενέργεια του συστήματος είναι το άθροισμα των ενεργειών για το κάθε ένα σωμάτιο ενώ η κατανομή Boltzmann παραγοντοποιείται στο γινόμενο των κατανομών πιθανότητας για το κάθε σπιν. Επομένως αν αρχίσουμε με το ένα δίπολο σπιν −1/2 και μαγνητική ροπή $\vec{\mu}$ στο πεδίο $\vec{B}$ αυτό θα υπάρχει σε μια από τις δύο καταστάσεις μαγνητικής ροπής +μ ή −μ αντίστοιχα με πιθανότητες

$$p(\uparrow) = \frac{1}{z} \exp(\beta \mu B), \qquad p(\downarrow) = \frac{1}{z} \exp(-\beta \mu B) , \tag{6.1}$$

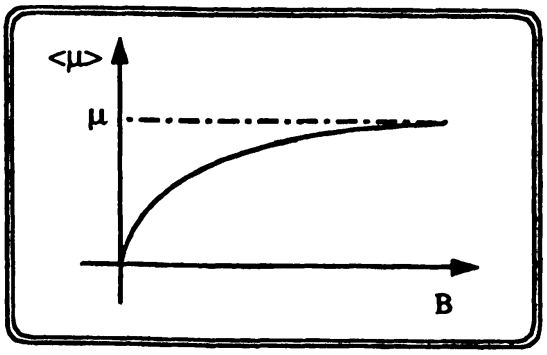
όπου

$$z = 2 \cosh(\beta \mu B) \text{ και } \beta = \frac{1}{k_B T} . \tag{6.2}$$

Η χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη είναι αυτή που το σπιν δείχνει ↑ με ε(↑)=−μB ενώ η μέση μαγνήτιση <μ> ανά σπιν είναι

$$\langle \mu \rangle = \mu(p(\uparrow) - p(\downarrow))$$

$$= \mu \tanh(\beta \mu B) \quad . \tag{6.3}$$



Σχ. 6.1. Η μέση μαγνήτιση <μ> ανα σπίν σαν συνάρτηση του πεδίου B.

Αν $x = \beta \mu B = \mu B/k_B T$ εξετάζουμε τα όρια υψηλής και χαμηλής T.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(i). Όριο υψηλής Τ: $x \ll 1$ ($T \gg$ ή $B \to 0$) έχουμε $e^x \approx 1 + x$, $e^{-x} \approx 1 - x$ και $\tanh x \approx x$. Επομένως

$$\begin{cases} p(\uparrow) \approx \frac{1}{2} + \frac{x}{2} \\ p(\downarrow) \approx \frac{1}{2} - \frac{x}{2} \end{cases} \qquad (6.4)$$

και $$\langle \mu \rangle \approx \frac{\mu^2 B}{k_B T} \qquad (6.5)$$

Επομένως για υψηλή Τ λόγω της έντονης θερμικής κίνησης οι διευθύνσεις των σπινς είναι τυχαίες (μισά πάνω και μισά κάτω) με ταυτόχρονη αύξηση της αταξίας. Αντίθετα, παρατηρείστε ότι η μείωση της θερμοκρασίας Τ ή η αύξηση του πεδίου Β επιφέρουν τάξη.

Στην περιοχή $B \to 0$ η μαγνητική επιδεικτικότητα (του ενός σπιν) είναι

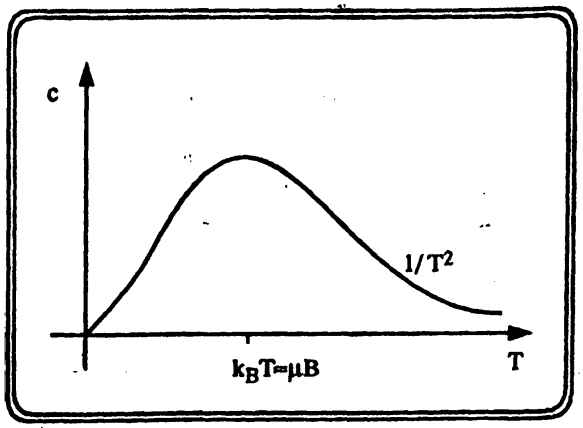
$$\chi = \frac{\langle \mu \rangle}{V H} \qquad (6.6)$$

όπου $\frac{\langle \mu \rangle}{V}$ είναι η μαγνήτιση ανά μονάδα όγκου και $H = \frac{B}{\mu_o}$ με $\mu_o = \sigma\tau\alpha\theta.$

Στο όριο αυτό η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι

$$\chi = \frac{\mu_o}{V} \frac{\mu^2}{k_B T}, \qquad (6.7)$$

αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας Τ (νόμος Curie).



Σχ. 6.2. Η θερμοχωρητικότητα c ανα σπίν σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας Τ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(ii).Όριο χαμηλής Τ: x>>1(T<< η B $\rightarrow \infty$) η μαγνήτιση να μονάδα όγκου είναι σταθερή και όλα τα δίπολα προσανατολίζονται στο πεδίο $\vec{B}$. Η θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται εύκολα (Κεφ. 5.4) και είναι

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{(\mu B)^2}{k_B T^2} (1 - \tanh^2 (\beta \mu B)) . \qquad (6.8)$$

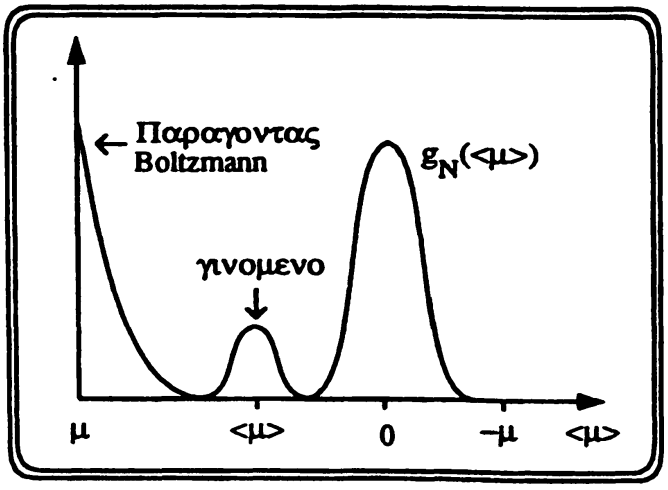
Την θερμοχωρητικότητα των N σπινς μπορούμε να την υπολογίσουμε και με τον εναλλακτικό τρόπο που βασίζεται στις γνώσεις του Κεφ. 4. Ο εκφυλισμός $g_N(m)$, όταν η περίσσεια των άνω σπινς είναι 2m, είναι

$$g_N(m) = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp (-2m^2/ N)$$

$$= 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp (-\langle\mu\rangle^2/ 2\mu^2) , \qquad (6.9)$$

αφού $\langle\mu\rangle = \frac{2m\mu}{N}$ είναι η μαγνήτιση ανά σπιν. Για μια μακροκατάσταση με μαγνήτιση M=2mμ η ενέργεια είναι E=−2mμB =−N<μ>B ενώ ο αντίστοιχος παράγοντας Boltzmann είναι

$$\exp (N \langle\mu\rangle B/ k_B T) . \qquad (6.10)$$



Σχ. 6.3. Η P(<μ>) απο την εξ. (6.11).

Επομένως η πιθανότητα το σύστημα να έχει μαγνήτιση ανά σπιν στην περιοχή <μ> και <μ> + d<μ> είναι P(<μ>) d<μ> με

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P(<\mu>) \propto \exp\left[-N \left(\frac{<\mu>^2}{2\mu^2} - \frac{B<\mu>}{k_B T} \right) \right] \qquad (6.11)$$

Παρατηρείστε ότι η $P(<\mu>)$ μεταβάλλεται απότομα σαν συνάρτηση της μέσης μαγνήτισης $<\mu>$, αφού είναι το γινόμενο του παράγοντα εκφυλισμού $g_N(<\mu>)$ και του παράγοντα Boltzmann. Είναι επομένως συγκεντρωμένη γύρω από την μέγιστη τιμή της που παρατηρείται όταν

$$<\mu> = \frac{\mu^2 B}{k_B T} \qquad (6.12)$$

που μας δίνει πάλι (εξ. 6.6, 6.7) τον νόμο του Curie για την μαγνητική επιδεκτικότητα.

6. 2. Το περιστρεφόμενο διατομικό μόριο

Οι ενεργειακές του στάθμες είναι

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \qquad (6.13)$$

με εκφυλισμό $g_J = 2J+1$ και $J = 0,1,2,\ldots$, όπου I είναι η ροπή αδρανείας του. Το κύριο χαρακτηριστικό σ' αυτό το πρόβλημα είναι ο εκφυλισμός g_J άρα αν ορισθεί η σταθερά $\Theta_\pi = \hbar^2/2I\, k_B$ που είναι η χαρακτηριστική θερμοκρασία του συστήματος τότε

$$z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2Ik_B T} \right] = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\Theta_\pi}{T} J(J+1) \right) \qquad (6.14)$$

αφού το J εδώ δεν αριθμεί τις καταστάσεις αλλά τις ενεργειακές στάθμες ε_J. Ούτε το άθροισμα αυτό μπορεί να υπολογισθεί ακριβώς. Παρ' όλα αυτά στις οριακές περιπτώσεις:

(i). Χαμηλή T: Αν $T << \Theta_\pi = \frac{\hbar^2}{2I\, k_B}$ το μόριο είναι πολύ πιθανόν να βρεθεί στην θεμελιώδη του κατάσταση (J=0) και αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι οι μαθηματικές εκφράσεις συγκλίνουν γρήγορα (από τους δύο πρώτους όρους)

$$z \approx 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\Theta_\pi}{T} \right) \qquad (6.15)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$s = 3k_B \left(\frac{2\Theta_\pi}{T} \right) \exp \left(- \frac{2\Theta_\pi}{T} \right), \qquad (6.16)$$

ενώ για $T \to 0$ η εντροπία $s \to 0$ και

$$c = 3k_B \left(\frac{2\Theta_\pi}{T} \right)^2 \exp \left(- \frac{2\Theta_\pi}{T} \right) \qquad (6.17)$$

με την θερμοχωρητικότητα $c \to 0$ για $T \to 0$.

(ii). Υψηλή Τ: ($T >> \Theta_\pi$) η φυσική πραγματικότητα επιτρέπει την πιθανότητα εμφάνισης ενός μεγάλου φάσματος από καταστάσεις που λογικά θα πρέπει όλες να συνεισφέρουν εξίσου στο άθροισμα. Στην περίπτωση αυτή (και σε παρόμοιες) το άθροισμα για την z μπορεί να προσεγγισθεί από ένα ολοκλήρωμα.

Βέβαια αν είμαστε αυστηροί ο J θα πρέπει να παίρνει μόνο διακριτές τιμές. Αλλά στις πολύ υψηλες θερμοκρασίες Τ ένας μεγάλος αριθμός απο καταστάσεις έχουν συγκρίσιμες τιμές πιθανότητας να συμβούν. Επομένως πολύ μεγάλο εύρος τιμών του J αναμένεται να συνεισφέρει στο άθροισμα. Μπορούμε, λοιπόν, να θεωρήσουμε τον J σαν συνεχή μεταβλητή (το εύρος dJ είναι πολύ μικρό όταν συγκρίνεται με όλες τις τιμές του J, εκτός βέβαια όταν το J είναι μικρός αριθμός). Π.χ αν 10^6 όροι συνεισφέρουν στο άθροισμα για την z η επιλογή dJ=100 περιέχει σχεδόν 100 τιμές του J (περίπου ίσες μεταξύ τους) και η χρησιμοποίηση ολοκληρώματος αντί αθροίσματος είναι προφανής.

Επομένως αν ρωτήσουμε πόσες καταστάσεις υπάρχουν με τιμές της J στην περιοχή dJ, αφού ο εκφυλισμός είναι $g_J = (2J+1)$, η απάντηση είναι $g_J\, dJ = (2J+1)dJ$, άρα

$$z \approx \int_0^\infty (2J+1) \exp \left[- \frac{J(J+1)\Theta_\pi}{T} \right] dJ \quad \text{όταν } T >> \Theta_\pi . \qquad (6.18)$$

Το ολοκλήρωμα (6.18) ανάγεται εύκολα στην μορφή

$$\int_0^\infty e^{-y}\, dy \quad \text{αν } y = \frac{J(J+1)\Theta_\pi}{T} \left(dy = (2J+1)\, dJ \frac{\Theta_\pi}{T} \right) \qquad (6.19)$$

άρα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$s = k_B \left[1 + \ln\left(\frac{T}{\Theta_\pi}\right)\right] \quad , \text{ αφού } z \approx \frac{T}{\Theta_\pi}\left(\int_0^\infty e^{-y}\, dy\right) = \frac{T}{\Theta_\pi} \tag{6.20}$$

και $c = k_B$ (6.21)

6. 3. Θερμοχωρητικότητες στερεών

Η επιλογή της κατάλληλης κατανομής (μικροκανονική, κανονική, μεγαλοκανονική) αποτελεί το πρώτο βήμα στους υπολογισμούς που θα προκύψει από τα δεδομένα του προβλήματος (π.χ. σύστημα σε λουτρό θερμότητας T συνεπάγεται την χρήση του κανονικού ensemble). Συνήθως όμως στα προβλήματά μας θα χρησιμοποιούμε την κανονική ενώ σπανιότερα την μικροκανονική. Αυτό που μας ενδιαφέρει για ένα σύστημα σταθερής θερμοκρασίας T είναι ο υπολογισμός της συνάρτησης επιμερισμού Z και όλων των θερμοδυναμικών ποσοτήτων μέσω της $F=-k_B T \ln Z$. Πάλι εδώ υπενθυμίζεται ότι όλες οι μακροσκοπικές ποσότητες είναι μέσες τιμές ορισμένες στο κανονικό ensemble.

Στη στατιστική το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού με άθροισμα σε όλες τις μικροκαταστάσεις n

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \tag{6.22}$$

ή άθροισμα σε όλες τις μακροκαταστάσεις (ενέργειες) E_n:

$$Z = \sum_{E_n} g_n\, e^{-\beta E_n} \quad . \tag{6.23}$$

Στο άθροισμα της (6.23) ως προς E_n πρέπει τον κάθε όρο να τον πολλαπλασιάσουμε επί τον εκφυλισμό g_n, τον αριθμό που δείχνει πόσες φορές καταστάσεις υπάρχουν με ορισμένη E_n. E_n είναι η ενέργεια όλων των N σωματίων που συνθέτουν το μακροσκοπικό σύστημα. Στον ΤΟΜΟ ΙΙ θα βρούμε κομψές λύσεις για το πρόβλημα αυτό. Προς το παρόν όμως ας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

περιοριστούμε στις εύκολες περιπτώσεις που τα N σωμάτια είναι ανεξάρτητα και μας αρκεί να υπολογίσουμε την z (μικρό)

$$z = \sum_{n} e^{-\beta \varepsilon_n} \qquad (6.24)$$

για το ένα σωμάτιο με τις $|n\rangle$ και ε_n να δηλώνουν τις μικροκαταστάσεις και τις ενεργειακές στάθμες του ενός σωματίου, όπως προκύπτουν από την επίλυση της αντίστοιχης εξίσωσης Schrödinger.

Σκοπός μας είναι να δείξουμε πόσο εύκολο είναι να κάνουμε το άθροισμα για τον υπολογισμό της z αν και όπως είδαμε (Κεφ. 5) οι ποσοστικές αποκλίσεις, π.χ. της μέσης ενέργειας του ενός σωματίου $u=\langle\varepsilon\rangle$, δεν είναι μικρές. Η μέση τιμή της ενέργειας του συστήματος των N σωματίων είναι $\langle E\rangle = N\langle\varepsilon\rangle$ όταν αυτά είναι ανεξάρτητα ώστε η ποσοστική απόκλιση από αυτήν να είναι πράγματι $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

6.2.1 Μονο-διάστατος αρμονικός ταλαντωτής

Ένας μονοδιάστατος αρμονικός ταλαντωτής αναπαριστά συνήθως τις ταλαντώσεις μορίων ή των ατόμων σε ένα κρυσταλλικά πλέγμα. Οι ενέργειες λαμβάνονται από την εξίσωση Schrödinger και είναι

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\,(n + \tfrac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad (6.25)$$

όπου ω είναι η κλασσική κυκλική συχνότητα. Η συνάρτηση επιμερισμού για ένα ταλαντωτή σε θερμοκρασία T λόγω επαφής με λουτρό θερμότητας είναι

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[- \frac{\hbar\omega\,(n + \frac{1}{2})}{k_B T} \right] \qquad . \qquad (6.26)$$

Φυσικά ο εκφυλισμός της κάθε στάθμης είναι $g_n=1$ όπως και σε όλα τα μονο-διάστατα κβαντικά προβλήματα που έχουν μη εκφυλισμένες ιδιοτιμές της ενέργειας. Ευτυχώς που η γεωμετρική σειρά στην εξ. (6.26) αθροίζεται ακριβώς και δίνει

$$z = e^{-x/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \quad \text{με} \quad x = \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\Theta_E}{T}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= e^{-x/2} \frac{1}{(1-e^{-x})} , \qquad (6.27)$$

ώστε

$$z = \frac{e^{-x/2}}{1-e^{-x}} \quad \mu\varepsilon \quad x = \frac{\Theta_E}{T} = \beta\hbar\omega, \qquad (6.28)$$

όπου Θ_E είναι μία σταθερά με μονάδες θερμοκρασίας, γι' αυτό είναι γνωστή και σαν θερμοκρασία Einstein. Η ελεύθερη ενέργεια για τον ταλαντωτή είναι

$$f = -k_B T \ln z = k_B T [2 \sinh (x/2)]$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\beta} \ln [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]. \qquad (6.29)$$

με $\hbar\omega/2$ την ενέργεια μηδενικού σημείου, και η εντροπία

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = k_B \left[\left(\frac{x}{2}\right) \coth \left(\frac{x}{2}\right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{x}{2}\right)\right)\right] . \qquad (6.30)$$

Για υψηλή T ($T >> \Theta_E$), η εντροπία είναι $s \to k_B \ln (\frac{T}{\Theta_E})$, ενώ για χαμηλή T ($T << \Theta$), $s=0$ που είναι συνεπής με τον τρίτο θερμοδυναμικό νόμο.

Επίσης η μεση ενέργεια του ταλαντωτή σε θερμοκρασία T είναι

$$u = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right) \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \qquad (6.31)$$

που για $T=0$ δίνει την ενέργεια μηδενικού σημείου . Η θερμοχωρητικότητα είναι

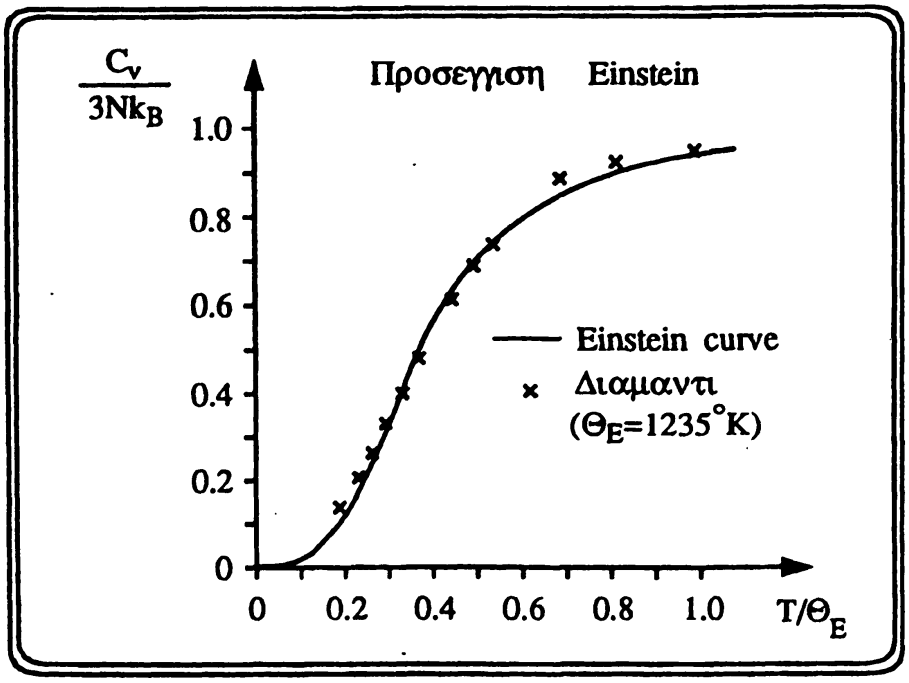
$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = k_B \left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) = k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} , \qquad (6.32)$$

και για υψηλές θερμοκρασίες T παίρνουμε $c = k_B$ ενώ για $T \to 0$, $c \to 0$. Η ποσοστική ενεργειακή απόκλιση δεν είναι μικρή ($= \operatorname{sech} (\frac{\Theta_E}{2T})$).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άσκηση: Να δείξετε, με χρήση των προσεγγιστικών εκφράσεων $\ln(1+x)\approx x$ όταν $x<<1$, κ.λ.π., στο όριο $T\to 0$ τα αποτελέσματα για την εντροπία είναι $s\approx k_B \ln(T/\Theta_E)$ και για την θερμοχωρητικότητα $c\approx k_B$.

6.2.2. Το μοντέλο του Einstein



Σχ. 6.4. Η θερμοχωρητικότητα στο μοντέλο Einstein (συνεχής γραμμή) και τα πειραματικά αποτελέσματα (με το σύμβολο: x) για το διαμάντι όπου Θ_E=1325 ^{O}K. (Απο την εργασία του Einstein το 1907).

Για ένα σύστημα από 3N μονοδιάστατους ταλαντωτές με ίδιες συχνότητες ω_E οι παραπάνω εκτατικές ποσότητες θα πρέπει να πολλαπλασιαστούν με το 3N. Αυτό είναι γνωστό και σαν μοντέλο του Einstein. Το μοντέλο του Einstein δίνει χρήσιμα αποτελέσματα στις υψηλές θερμοκρασίες ($T>>\Theta_E$) όπου η θερμοχωρητικότητα είναι $C=3Nk_B$ και δεν διαφέρει απο τον κλασσικό νόμο Dulong-Petit. Για χαμηλές θερμοκρασίες ($T<<\Theta_E$) το αποτέλεσμα είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$C=3Nk_B(\frac{\Theta_E}{T})^2 \exp(-\frac{\Theta_E}{T})$ και η θερμοχωρητικότητα τείνει στο μηδέν. Τα αποτελέσματα για χαμηλές Τ δεν είναι σε πολύ καλή συμφωνία με το πείραμα (Σχ. 6.4) που προβλέπει αύξηση της C με τον συμπαντικό νόμο δύναμης T^3.

6.2.3. Το μοντέλο του Debye

Το πρόβλημα των ταλαντώσεων του στερεού Ν ατόμων επιλύεται με την εύρεση των συχνοτήτων ω_i όλων των 3Ν κανονικών τρόπων ταλάντωσης που αντιστοιχούν στο σύνολο των βαθμών ελευθερίας του κρυστάλλου. Το πρόβλημα αυτό επιλύθηκε απο τους Born και von Karman και τον Debye το 1912. Η μέση ενέργεια υπολογίζεται, τουλάχιστον θεωρητικά, απο την (6.31)

$$<E>=\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\hbar\omega_i}{2}+\frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i}-1}\right). \qquad (6.33)$$

Η εξ. (6.24) μπορεί να αντικατασταθεί με ένα άθροισμα σε όλες τις συχνότητες

$$<E>=\sum_{\omega} g(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right). \qquad (6.34)$$

αρκεί να γνωρίζουμε την συνάρτηση εκφυλισμού g(ω). Στο όριο μεγάλου Ν που το φάσμα συχνοτήτων είναι πυκνό το άθροισμα στην (6.34) αντικαθίσταται απο το ολοκλήρωμα

$$<E>=\int_0^{\omega_{max}} g(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right)d\omega, \qquad (6.35)$$

ενώ ο g(ω) εκφράζει την πυκνότητα καταστάσεων

$$g(\omega)=\frac{dn}{d\omega}, \qquad (6.36)$$

όπου dn είναι ο αριθμός των καταστάσεων στη μονάδα συχνότητας dω.

Το πρόβλημα τώρα ανάγεται στον υπολογισμό της g(ω) που επιτυγχάνεται συνήθως με υπολογιστικές μεθόδους. Ο Debye χρησιμοποίησε γι' αυτόν τον σκοπό την προσέγγιση του συνεχούς μέσου (λ>>a, όπου λ είναι το

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

μήκος κύματος και a η απόσταση μεταξύ των ατόμων). Στο συνεχές αυτό όριο (μικρής ω και μεγάλου μήκους κύματος λ) οι συχνότητες ω υπακούουν στην σχέση

$$\omega = \upsilon k \ , \qquad (6.37)$$

με υ την ταχύτητα του ήχου και k το μέτρο του αντίστοιχου κυματανύσματος (=2π/λ). Αφού όμως στον τρισδιάστατο χώρο (ευθύ και αντίστροφο χώρο-k) έχουμε $n \sim k^3$ η πυκνότητα των τιμών του k είναι $dn/dk \sim k^2$ ώστε προκύπτει το αποτέλεσμα

$$g(\omega)=\frac{dn}{d\omega} = \frac{dn}{dk}\frac{dk}{d\omega} \sim k^2 \frac{1}{\upsilon} \sim \omega^2 \frac{1}{\upsilon^3} . \qquad (6.38)$$

Η περαιτέρω προσέγγιση του Debye ήταν να θεωρήσει την ισχυρότητα της (6.37) όχι μόνο για μικρές συχνότητες ω αλλά μέχρι την την μέγιστη συχνότητα (συχνότητα Debye) $\omega_D=\upsilon k_D$ που ορίζει και το κυματάνυσμα Debye k_D. Απο την συνθήκη μέτρησης των τρόπων ταλάντωσης

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)\, d\omega = 3N \qquad . \qquad (6.39)$$

με την g(ω) απο την (6.38) προκύπτει το ακριβές αποτέλεσμα $\omega_D{}^3=9N\upsilon^3$ ώστε

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D{}^3} \qquad . \qquad (6.40)$$

Με το αποτέλεσμα (6.40) για την g(ω) επιστρέφουμε στην (6.35) με την ω_D αντί της ω_{max}. Επομένως

$$<E> = \frac{9}{8}N\hbar\omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D{}^3}\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3\, d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \qquad (6.41)$$

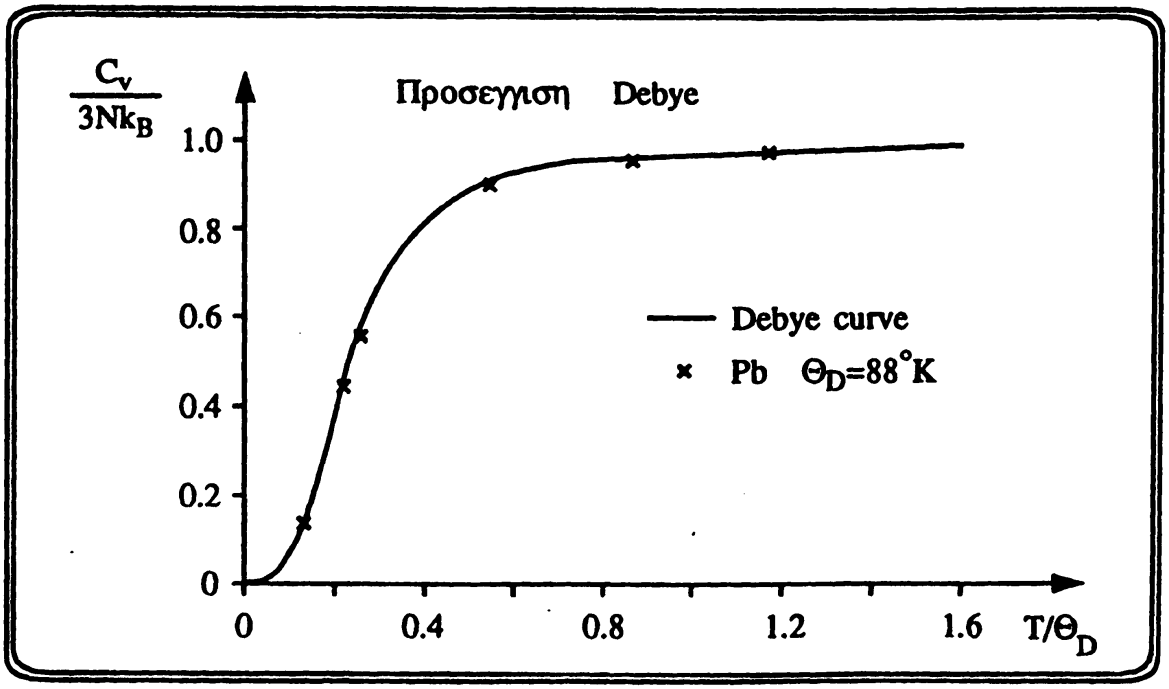
και με την αντικατάσταση $x=\beta\hbar\omega$, $x_D=\beta\hbar\omega_D=\frac{\Theta_D}{T}$

$$<E> = \frac{9}{8}Nk_B\Theta_D + \frac{9Nk_BT}{x_D{}^3}\int_0^{x_D} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}. \qquad (6.42)$$

Επομένως η θερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο, μετά απο παραγώγιση, είναι

$$C_V=\left(\frac{\partial<E>}{\partial T}\right)_V =3Nk_B\frac{3}{x_D^3}\int_0^{x_D}\frac{x^4\, e^x dx}{(e^x-1)^2}. \qquad (6.43)$$

(i). **Υψηλή T:** ($T>>\Theta_D$ ή $x_D<<1$) ο κλασματικός όρος στο ολοκλήρωμα της (6.43) προσεγγίζεται από $\frac{x^4\, e^x}{(e^x-1)^2}\approx\frac{x^4}{(e^x-1)(1-e^{-x})}\approx\frac{x^4}{(1+x-1)(1-(1-x))}\approx x^2$



Σχ. 6.5. Η θερμοχωρητικότητα C_V στο μοντέλο Debye (συνεχής γραμμή) μαζί με τα πειραματικά αποτελέσματα (x) για το Pb όπου $\Theta_D=88\ ^oK$. Η συμφωνία με το πείραμα είναι πολύ καλή σε όλο το εύρος θερμοκρασιών.

ώστε

$$C_V =3Nk_B\frac{3}{x_D^3}\int_0^{x_D}x^2\, dx \ =3Nk_B. \qquad (6.44)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(i). Χαμηλή Τ: ($T<<\Theta_D$ ή $x_D<<1$) και αφού ο κλασματικός όρος στο ολοκλήρωμα της (6.43) τάξης μεγέθους $x^4e^{-x}\rightarrow 0$ είναι επιτρεπτή η μετατόπιση του άνω ορίου στο άπειρο, άρα

$$C_V = 3Nk_B \frac{3}{x_D^3} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad . \tag{6.45}$$

Το ολοκλήρωμα στην εξ (6.45) έχει ακριβή τιμή $4\pi^4/15$ ώστε

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \tag{6.46}$$

Η σχέση (6.46) που δίνει την θερμοχωρητικότητα λόγω των ταλαντώσεων του πλέγματος ανάλογη του T^3 αποτελεί έναν συμπαντικό νόμο με ευρεία ισχύ σε όλα τα υλικά και ικανοποιητική συμφωνία με το πείραμα(Σχ.6.5).

6. 4. Επίλογος

Τα λίγα βασικά παραδείγματα αυτού του Κεφαλαίου δείχνουν τον τρόπο υπολογισμού των μέσων τιμών μετρήσιμων μεγεθών με την κατανομή Boltzmann. Στην περίπτωση της θερμοχωρητικότητας του στερεού λόγω των ταλαντώσεων των ατόμων του πλέγματος η σύγκριση του μοντέλου Debye με το πείραμα είναι ιδιαίτερα πετυχημένη. Απο την θεωρία του Κεφ. 6.3 προκύπτει ο μηδενισμός της θερμοχωρητικότητας στις χαμηλές θερμοκρασίες με τον συμπαντικό νόμο T^3 που εξαρτάται μόνο απο την διάσταση του χώρου και διαφέρει ριζικά απο την σταθερή τιμή των Dulong-Petit που παρατηρείται μόνο στις υψηλές θερμοκρασίες. Συμπαντικοί νόμοι σαν τον $C\sim T^d$, για d-διάστατα συστήματα, υπάρχουν λίγοι στη φυσική ενώ η ανάδειξή τους παραμένει ο πρωταρχικός στόχος κάθε ερευνητικής προσπάθειας. Στο Παράρτημα Γ θερμοχωρητικότητες σε μορφοκλασματικά συστήματα συμπεριφέρονται ως $C\sim T^{d_s}$ με μη ακέραιους εκθέτες d_s. Άλλα πολύπλοκα παραδείγματα υπολογισμού της θερμοχωρητικότητας όπου τα κβαντικά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

φαινόμενα είναι η αιτία μηδενισμού της σε χαμηλές θερμοκρασίες Τ θα συναντήσουμε στον ΤΟΜΟ ΙΙ. Ο αναγνώστης θα πρέπει, επίσης, να περμένει γιατί εκεί θα συζητηθεί στην πληρότητά της η κβαντική στατιστική των πολλών σωματίων με τις κατανομές Bose-Einstein και Fermi-Dirac. Μέχρι τότε όμως του ευχόμαστε ένα υπέροχο διάβασμα και επιτυχία στις εξετάσεις του.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ:

1. Να εξηγήσετε τις αρχές του μοντέλου Debye και να ερμηνεύσετε τα μεγέθη ω_D, k_D και Θ_D.

2. Να σχεδιάσετε γραφικά τις θερμοχωρητικότητες C_V σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας T στα μοντέλα Einstein και Debye. Να δείξετε το κλασσικό αποτέλεσμα. Ποιό απο τα δύο μοντέλα είναι το πιο πετυχημένο;

3. Ένας κρύσταλλος είναι αρχικά σε θερμική ισορροπία με λουτρό θερμοκρασίας $T= 1\ ^0K$, σε μαγνητικό πεδίο $B_i=10000$ Gauss. Στη συνέχεια ο κρύσταλλος απομονώνεται απο το λουτρό και το πεδίο μειώνεται στα $B_f=100$Gauss. Να περιγράψετε τι συμβαίνει. (Να δείξετε πρώτα ότι η εντροπία S εξαρτάται μόνο απο τον λόγο $\mu B/k_BT$ και να διερευνήσετε αν αλλάζει σε αυτήν την διαδικασία).

ΑΣΚΗΣΕΙΣ:

1. Αν υποθέσετε ότι η πίεση P, ο όγκος V και ο αριθμός των μορίων N του αέρα συνδέονται με την σχέση του ιδανικού αερίου $PV=Nk_BT$ όταν η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι T να υπολογίσετε πως μειώνονται η πυκνότητα $\rho=N/V$ και η πίεση P σαν συνάρτηση της αύξησης του υψομέτρου h. Η επιτάχυνση της βαρύτητας g και η θερμοκρασία T είναι ανεξάρτητες του υψομέτρου h. Να σχολιάσετε το αποτέλεσμα. (Απάντηση: $\rho=\exp(-\beta mgh)$ και $P=\beta\exp(-\beta mgh)$, $\beta=1/k_BT$).

2. Ένας διηλεκτρικός κρύσταλλος (μονωτής) αποτελείται απο διαφορετικές στρώσεις ατόμων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ώστε το πρόβλημα να μπορεί να θεωρηθεί διδιάστατο. Αφού γράψετε την μέση ενέργεια έτσι ώστε $E(T)=E_0+\Delta E(T)$ όταν η πυκνότητα καταστάσεων στις δύο διαστάσεις είναι $\rho(\omega)=\frac{S}{\pi v^2}\,\omega$ με S το εμβαδόν της επιφανείας να υπολογίσετε την θερμοχωρητικότητα C_V στις χαμηλες θερμοκρασίες T.

(Δίνεται το ολοκλήρωμα: $\int_0^\infty \frac{x^2dx}{(e^x-1)} \approx 2.4$).

3. Γίνονται πειραματικές μετρήσεις της ειδικής θερμότητας των κρυστάλλων NaCl και KCl που έχουν παρόμοια δομή και θερμοκρασίες Debye 310 ^{0}K και 230 ^{0}K, αντίστοιχα. Για το ο KCl δίνουν 0.038 J mole^{-1} K^{-1} σε θερμοκρασία T=5 ^{0}K. Ποιά είναι η ειδική θερμότητα του NaCl στους 5 ^{0}K και του KCl στους 2 ^{0}K;

4. Σε ένα d-διάστατο σύμπαν ποιά είναι η εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας απο την θερμοκρασία στο μοντέλο Debye για χαμηλές θερμοκρασίες;

5. Μετρήσεις της C_V έδωσαν 20 (αυθαίρετες μονάδες) για T=1000 ^{0}K, 20 μονάδες για T=500 ^{0}K, 8 μονάδες για T=40 ^{0}K και 1 μονάδα για T=20 ^{0}K. Υπακούει το υλικό στο μοντέλο Debye;

6. Μαγνητικό υλικό αποτελείται απο N ανεξάρτητα σωμάτια και ευρίσκεται σε μαγνητικό πεδίο B και λουτό θερμοκρασίας T. Κάθε σωμάτιο μπορεί να έχει μαγνητική ροπή m μ με m=J, J−1, . . . , −J+1, −J όπου ο J είναι ένας ακέραιος αριθμός και το μ σταθερά. (i).Να βρείτε την συνάρτηση επιμερισμού για το σύστημα, (ii)Να υπολογίσετε την μέση μαγνήτιση <M> του υλικού και (iii)Να βρείτε την ασυμπτοτική έκφραση της <M> για μεγάλες θερμοκρασίες T. (δίνεται: $\coth x \approx \frac{1}{x}(1+\frac{x^2}{3})$ για x<<1).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

1. ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑΤΑ GAUSS

Θα αποδείξουμε ότι το ολοκλήρωμα I ισούται με $\sqrt{\pi}$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \quad ,$$

αποδεικνύοντας ότι το τετράγωνό του I^2 είναι ίσο με π.

Απόδειξη:

Με την αλλαγή στις συντεταγμένες $x=\rho\cos\varphi$ και $y=\rho\sin\varphi$ και με το διαφορικό της επιφάνειας $dxdy=\rho d\rho d\varphi$, έχουμε

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy\ e^{-(x^2+y^2)} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{+\infty} e^{-\rho^2}\rho d\rho$$

$$= 2\pi \int_0^{+\infty} e^{-\rho^2}\rho d\rho$$

με την αντικατάσταση $s=\rho^2/2$

$$= 2\pi \int_0^{+\infty} e^{-2s}\, ds \ = \pi \, ,$$

ώστε

$$I = \sqrt{\pi} \, .$$

Το γενικότερο ολοκλήρωμα

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{-\alpha x^2} \quad ,$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με την μεταβλητή α, θέτοντας $\alpha x^2 = y^2$ έπεται $y = \sqrt{\alpha}\, x$ που οδηγεί στην μορφή

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{\sqrt{\alpha}} e^{-y^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Παραγωγίζοντας μια φορά την παραπάνω

$$\frac{dI(\alpha)}{d\alpha} = -\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi}\left(-\frac{1}{2}\right)\frac{1}{\sqrt{\alpha}\,\alpha},$$

άρα

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^2 e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,\frac{1}{2\alpha},$$

και με δεύτερη παραγώγιση

$$\frac{dI^2(\alpha)}{d\alpha^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^4 e^{-\alpha x^2} = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\frac{1}{\alpha^2},$$

άρα

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, x^4 e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,\frac{3}{4\alpha^2}, \text{ κ.ο.κ.}$$

Τα παραπάνω ολοκληρώματα χρησιμεύουν σε υπολογισμούς με την κατανομή Gauss (είναι γνωστά και ως ολοκληρώματα Gauss).

2. ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΑ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΑΤΑ

Η συνάρτηση Γ ορίζεται απο το ολοκλήρωμα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Gamma(p+1) = \int_0^{+\infty} e^{-x}\, x^p\, dx$$

όπου ολοκληρώνοντας κατά παράγοντες

$$\Gamma(p+1) = -\int_0^{+\infty} x^p\, d(e^{-x}) = \left[-x^p e^{-x} \right] \Big|_0^{+\infty} + p \int_0^{+\infty} x^{p-1} e^{-x}\, dx$$

οδηγεί στην

$$\Gamma(p+1)=p\,\Gamma(p).$$

Απ' ευθείας απο το ολοκλήρωμα έχουμε

$$\Gamma(\tfrac{1}{2})=\sqrt{\pi}$$

και

$$\Gamma(1) = \int_0^{+\infty} e^{-x}\, dx = 1.$$

Όταν ο p είναι θετικός ακέραιος

$$\Gamma(p+1)=p\,\Gamma[(p-1)+1]$$

$$= p(p-1)\,\Gamma([p-2]+1)$$

$$= p(p-1)\,(p-2)\,\ldots\ldots 3\cdot 2\cdot 1\cdot \Gamma(1)\,,$$

άρα $\Gamma(p+1)=p!$

Όταν ο p δεν είναι περιορισμένος σε ακέραιες τιμές η ποσότητα y στο ολοκλήρωμα

$$y=x^p e^{-x}$$

έχει ακρότατο όταν

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{dy}{dx} = x^{p-1}\, e^{-x}\, [p-x] = 0,$$

δηλ. όταν x=p. Η y έχει μέγιστο όταν x=p γιατί

$$\frac{d^2y}{dx^2}\Big|_{x=p} = -\, p^{p-1} e^{-p}\ ,$$

είναι αρνητική για p>0 ενώ η τιμή της συνάρτησης y για x=p είναι

$$y_{max} = p^p\, e^{-p} = \left(\frac{p}{e}\right)^p,$$

όπου με τις αλλαγές μεταβλητών

$$y = y_m\, e^{-t^2} \quad \text{με } -\infty < t < +\infty \text{ και } x = p+\theta \quad \text{με } -p < \theta < +\infty$$

και κατάλληλη επεξεργασία με την βοήθεια και της προσέγγισης του Stirling μπορούμε να αποδείξουμε το ανάπτυγμα

$$\Gamma(p+1) = \left(\frac{p}{e}\right)^p \sqrt{2\pi p}\, \left[1 + \frac{1}{12p} + \cdots\right]\ .$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΜΙΑ ΜΕΘΟΔΟΣ "ΤΑΧΕΙΑΣ ΥΠΕΝΘΥΜΙΣΗΣ" ΤΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΜΕ ΚΑΙΡΙΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ*

1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΙΣΩΣΗ SCHRÖDINGER

Η θεμελιώδης ποσότητα που υπολογίζουμε στην Κβαντική μηχανική είναι η κυματοσυνάρτηση $\Psi(\vec{r},t)$ όπου $\vec{r}(x,y,z)$ είναι το σύνολο των συντεταγμένων που περιγράφουν το σύστημά μας. Η φυσική της σημασία δίνεται από την πιθανότητα την χρονική στιγμή t να βρεθεί το σύστημα μεταξύ $\vec{r}$ και $\vec{r}+d\vec{r}$

$$\Psi^*(\vec{r},t)\,\Psi(\vec{r},t)d^3\vec{r}$$

και αφού το σύστημα είναι σίγουρο ότι θα βρίσκεται κάπου σε όλο το χώρο

$$\int \Psi^*(\vec{r},t)\,\Psi(\vec{r},t)d^3\vec{r}=1.$$

Όταν ισχύει η παραπάνω σχέση λέμε ότι η Ψ είναι κανονικοποιημένη. Έστω $\psi(\vec{r})$ είναι το χρονικά ανεξάρτητο μέρος της $\Psi(\vec{r},t)$. Η κατάσταση του συστήματος που περιγράφεται από μια $\psi(\vec{r})$ λέγεται στάσιμη κατάσταση και εμείς θα ασχοληθούμε μόνο με στάσιμες καταστάσεις σε ό,τι ακολουθεί.

Η κυματοσυνάρτηση ψ προκύπτει από την λύση της εξίσωσης του Schrödinger

$$H\psi = E\psi,$$

όπου H είναι ο Χαμιλτονιανός τελεστής και E είναι ένα βαθμωτό μέγεθος που αντιστοιχεί στην ενέργεια του συστήματος. Ο Χαμιλτονιανός τελεστής (ή Χαμιλτονιανή) για ένα σωμάτιο μάζας m στον χώρο είναι

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)$$

όπου ħ είναι h/2π δηλ. η σταθερά του Planck διαιρεμένη με το 2π. Ο πρώτος όρος της H αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια και ο δεύτερος στην δυναμική ενέργεια του σωματίου ώστε ο H αντιστοιχεί στην ολική ενέργεια. Υπάρχει

* Δείτε το βιβλίο μου ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ένας τελεστής που υπακούει σε μια εξίσωση αντίστοιχη της εξίσωσης Schröndinger και αντιστοιχεί σε κάθε μια απο τις φυσικές ποσότητες.

Αν μας δοθούν οι φυσικές οριακές συνθήκες του συστήματος η γνώση της Χαμιλτονιανής H αρκεί για να υπολογίσουμε τις ενέργειες E και τις ψ. Η κυματοσυνάρτηση ψ λέγεται ιδιοσυνάρτηση του τελεστή H και η E είναι μια ιδιοτιμή του. Υπάρχουν συνήθως πολλές ψ και E που δηλώνονται με έναν (ή περισσότερους) δείκτες στις ψ και E. Έχουμε την εξίσωση ιδιολύσεων

$$H\,\psi_n = E_n\,\psi_n$$

ή την αντίστοιχη μερική διαφορική εξίσωση ως προς ψ_n

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\nabla^2\,\psi_n(\vec{r}) + V(\vec{r})\,\psi_n(\vec{r}) = E_n\,\psi_n(\vec{r}).$$

Η εφαρμογή των οριακών συνθηκών συχνά περιορίζει τις τιμές της E_n σε ορισμένες διακριτές τιμές στις οποίες είναι δυνατόν να αντιστοιχούν περισσότερες απο μία ιδιοσυναρτήσεις, φαινόμενο γνωστό και ως εκφυλισμός. Η τελευταία εξίσωση είναι η χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση του Schröndinger για τον υπολογισμό των στάσιμων καταστάσεων.

2. Η ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΞΙΣΩΣΗ SCHRONDINGER

Ένα απλό μονο-διάστατο πρόβλημα μεγάλης σημασίας είναι αυτό του σωματίου σε "κουτί". Θεωρείστε ένα σωμάτιο που κινείται στην περιοχή $0 \le x \le a$, σε ένα πηγάδι δυναμικού που είναι άπειρο για $x < 0$ και $x > a$ και μηδέν για $0 \le x \le a$. Η χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση Schröndinger στην περιοχή $0 \le x \le a$ είναι αυτή του ελεύθερου σωματίου ($V(x) = 0$) αλλά με τις οριακές συνθήκες $\psi(0) = \psi(a) = 0$. Η μονοδιάστατη εξίσωση για ένα μονοδιάστατο δυναμικό $V(x)$ είναι

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{d^2}{dx^2}\,\psi(x) + V(x)\,\psi(x) = E\,\psi(x).$$

(i).Να δείξετε ότι αν $V = 0$ η λύση της είναι της μορφής

$$\psi(x) = Ae^{ikx},$$

όπου A είναι μία σταθερά. Τέτοια λύση επίπεδου κύματος μας διευκολύνει μαθηματικά αλλά δεν είναι κανονικοποιημένη. Για να ξεπεραστεί αυτή η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

δυσκολία της κανονικοποίησης η λύση θα περιοριστεί σε ένα μεγάλο τμήμα από 0 μέχρι L. Αν απαιτήσουμε, λοιπόν, στο τμήμα αυτό την συνθήκη κανονικοποίησης

$$\int_0^L \psi^*(x)\,\psi(x)\,dx = 1$$

να υπολογίσετε το A ώστε να ισχύει η συνθήκη.

(ii).Να δείξετε ότι στην περίπτωση του προβλήματός μας (μονοδιάστατο πηγάδι δυναμικού με άπειρα τοιχώματα) με κατάλληλη επεξεργασία των οριακών συνθηκών προκύπτει η κβάντωση (τί θα πει;) της ενέργειας του σωματίου. Οι επιτρεπτές τιμές της ενέργειας είναι

$$E_n = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2ma^2, \quad n = \text{θετικός ακέραιος}$$

Γιατί δεν χρειάζεται να λάβουμε υπ' όψη τις αρνητικές τιμές του n;

(iii).Να δείξετε ότι οι κανονικοποιημένες λύσεις ψ(x) που αντιστοιχούν στην ενεργειακή στάθμη E_n είναι οι $\psi_n(x) = (\frac{2}{a})^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a}$. Να δείξετε ότι οι κυματοσυναρτήσεις $\psi_n(x)$ είναι "ορθογώνιες", δηλ. $\int_0^a \psi_n^*(x)\,\psi_m(x)\,dx = 0$ όταν $n \neq m$, πρώτα ποιοτικά με δοκιμή δύο απλών, διαφορετικών τέτοιων κυματοσυναρτήσεων και μετά να κάνετε αναλυτικά το ολοκλήρωμα.

Αυτή είναι μία απλή παρουσίαση μιας γενικής και πολύ σημαντικής ιδιότητας των κυματοσυναρτήσεων : δύο λύσεις της εξίσωσης Schröndinger, για οποιοδήποτε δυναμικό, που ανήκουν σε δύο διαφορετικές ενεργειακές ιδιοτιμές είναι πάντα ορθογώνιες.

(iv). Να δείξετε τις ενεργειακές διαφορές, σε Joule και eV μεταξύ των σταθμών E_1 και E_2, (α) για ένα ηλεκτρόνιο περιορισμένο σε ένα μήκος a = 1 m, (β) ένα ηλεκτρόνιο περιορισμένο σε ένα μήκος (χαρακτηριστικό ατόμων) $a = 10^{-10}$m, (γ) με m= ηλεκτρονική μάζα, $a = 10^{-2}$m. Για ποιά τιμή του n η ενεργειακή ιδιοτιμή είναι $E_n = 1$ eV;

(v). Να υπολογίσετε την πιθανότητα να βρεθεί το σωμάτιο μεταξύ των σημείων x_1 και x_2, (και τα δύο μέσα στο [0, a]) όταν είναι σε δεδομένη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

κατάσταση με ενέργεια E_n, και να δείξετε ότι για καταστάσεις μεγάλης ενέργειας η πιθανότητα αυτή προσεγγίζει την κλασσική.

(vi). Να σχεδιάσετε την E_n , (μετρημένη σε μονάδες της $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$) συναρτήσει του n για n μέχρι το 15. Τώρα θεωρείστε ένα ενεργειακό διάστημα $\Delta E = 50$ στις ίδιες μονάδες. Μετρήστε τον αριθμό των ενεργειακών σταθμών σε κάθε διαδοχικό τέτοιο διάστημα, 0 μέχρι 50, από 50 μέχρι 100, κ.λ.π. Να σχεδιάσετε αυτόν τον αριθμό συναρτήσει της μέσης τιμής της ενέργειας σε κάθε τέτοιο διάστημα. Αυτός ο αριθμός είναι η "πυκνότητα καταστάσεων".

(vii). Από την (iii) είναι προφανές ότι, ακόμη και για κάτι τόσο ελαφρύ όπως το ηλεκτρόνιο, αν το μέγεθος a του περιέχοντος συστήματος είναι μικροσκοπικό οι ενεργειακές στάθμες που προκύπτουν είναι τόσο κοντά η μία με την άλλη ώστε να είναι ουσιαστικά κατανεμημένες κατά συνεχή τρόπο. Αν επομένως θεωρήσουμε την E_n μία συνεχή μεταβλητή E όπως και συνεχές n διαφορίζοντας την $E = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2ma^2$ να δείξετε ότι ο αριθμός των ενεργειακών σταθμών dn ανά μονάδα ενεργειακού διαστήματος dE (η πυκνότητα καταστάσεων ρ(E) ορίζεται συνήθως ανα μονάδα μήκους, δηλ. ίση με (1/L)(dn/dE)) και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{1}{2E_1}\left(\frac{E_1}{E}\right)^{1/2} , \qquad E_1 = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2 .$$

Για τέτοιο a ώστε το 50 E_1 να είναι πρακτικά απειροστό μπορούμε να την σχετίσουμε με το (vi) λέγοντας ότι ο αριθμός των καταστάσεων Δn σε κάθε διάστημα $\Delta E = 50E_1$ θα πρέπει να είναι

$$\Delta n = \frac{50}{2E_1} E_1 \left(\frac{E_1}{E}\right)^{1/2} = 25\left(\frac{E_1}{E}\right)^{1/2}$$

Να συγκρίνετε αυτή την εκτίμηση με το αποτέλεσμα στο ερώτημα (vi) σχεδιάζοντας αυτό στο ίδιο σχήμα. (Πάρτε το E να είναι η μέση τιμή της ενέργειας σε κάθε διάστημα).

(viii). Να δείξετε ότι για ένα e περιορισμένο σε 10^{-2} m τότε $dn \approx (10^{17}/\sqrt{E})\, dE$ αν η E μετρείται σε Joules.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3. Η ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΞΙΣΩΣΗ SCHRONDINGER

Το τρισδιάστατο ανάλογο της II είναι το σωμάτιο σε δυναμικό $V(\vec{r})$ τέτοιο ώστε $V = 0$ για $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq a$, $0 \leq z \leq a$ και $V = \infty$ παντού αλλού (δηλ. έξω απο ένα κυβικό κουτί). Η χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση Schröndinger είναι, για $0 \leq x,y,z \leq a$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\psi x,y,z)$$

Να λύσετε αυτή την εξίσωση με τη μέθοδο χωρισμού των μεταβλητών γράφοντας $\psi(x,y,z) = X(x)\,Y(y)\,Z(z)$.

(i).Να δείξετε ότι

$$\frac{d^2X}{dx^2} = -\,k_x^2\,X\,, \quad \frac{d^2Y}{dy^2} = -\,k_y^2\,Y\,, \quad \frac{d^2Z}{dz^2} = -\,k_z^2\,Z$$

και $\frac{\hbar^2}{2m}\,(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E$. Γιατί οι σταθερές διαχωρισμού διαλέχθηκαν αρνητικές;

(ii).Βάζοντας τις κατάλληλες οριακές συνθήκες της $\psi(x,y,z)$ στα τοιχώματα του κουτιού να εξάγετε ότι

$$k_x = n_1\,\pi/a, \qquad k_y = n_2\,\pi/a\,, \qquad k_z = n_3\,\pi/a$$

όπου n_1, n_2, n_3 είναι θετικοί ακέραιοι (όχι απαραίτητα ίσοι).

(iii).Οι αριθμοί n_1, n_2 και n_3 που καθορίζουν την λύση $\psi(x,y,z)$ και τις ενεργειακές ιδιοτιμές E λέγονται κβαντικοί αριθμοί. Να δείξετε με ένα παράδειγμα ότι σε μια δεδομένη τιμή της ενέργειας E μπορεί να αντιστοιχούν περισσότερα από ένα σύνολα (συνδυασμοί) των κβαντικών αριθμών n_1, n_2 και n_3. Αυτό σημαίνει ότι περισσότερες από μία κυματοσυναρτήσεις αντιστοιχούν στην ίδια ενέργεια E, μια κατάσταση που περιγράφεται λέγοντας ότι η ενεργειακή στάθμη είναι εκφυλισμένη (έχετε ακουστά την έκφραση από το επλύσιμο σύστημα των N σπινς;). Ποιός είναι ο εκφυλισμός της ενεργειακής στάθμης με $E = 9h^2/8ma^2$;

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(iv).Το αποτέλεσμα της προηγούμενης ερώτησης δείχνει ότι οι ενεργειακές στάθμες ενός σωματίου περιορισμένου σε ένα κυβικό κουτί πλευράς a δίνονται από την σχέση

$$E\, n_1,n_2,n_3 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\,(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\ ,$$

όπου n_1, n_2, n_3 είναι θετικοί ακέραιοι. Αν θεωρήσετε ένα ηλεκτρόνιο σε ένα κουτί 4m X 4m X 4m ποιά περίπου είναι η τιμή του $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ που αντιστοιχεί σε ενέργεια 5eV;

(v). Ποιά είναι προσεγγιστικά η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών σταθμών E_{111} και E_{211} για ένα ηλεκτρόνιο στο παραπάνω δωμάτιο; Να επαναλάβετε τον υπολογισμό για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα κουτί (το "άτομο") πλευράς 1Å.

(vi). Η προηγούμενη ερώτηση μας δείχνει ότι μεταβλητές n είναι ουσιαστικά συνεχείς όταν το a είναι μακροσκοπικό μέγεθος. Τώρα να υπολογισθεί η πυκνότητα καταστάσεων $\frac{dN}{dE}$ όπως κάναμε και στο Κεφ.II. Θεωρείστε τον τρισδιάστατο χώρο-n στον οποίο το n_1 μετριέται κατά μήκος ενός άξονα, το n_2 κατά μήκος άλλου και το n_3 κατά μήκος τρίτου. Αν εισάγετε τις σφαιρικές πολικές συντεταγμένες $n_1 = n\sin\theta\cos\varphi$, $n_2 = n\sin\theta\sin\theta$, $n_3 = n\cos\varphi$ να δείξετε ότι ο στοιχειώδης όγκος $dn_1\, dn_2\, dn_3 = n^2\, dn\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ και να δείξετε ότι ο αριθμός των σημείων dN που περιέχονται στο θετικό οκτωστό του σφαιρικού φλοιού ανάμεσα από τις επιφάνειες n και n+dn είναι

$$dN = \frac{\pi}{2}\, n^2 dn$$

(vii). Να δείξετε ότι στον χώρο–n σημεία που αντιστοιχούν σε μια κατάσταση δεδομένης ενέργειας E ευρίσκονται στην επιφάνεια σφαίρας με ακτίνα $(2ma^2E/\pi^2\hbar^2)^{1/2}$ στο θετικό οκτωστό τμήμα. Να δείξετε ότι η πυκνότητα καταστάσεων $\frac{dN}{dE}$ (η πυκνότητα καταστάσεων ρ(E) ορίζεται συνήθως ανα μονάδα όγκου $V=a^3$, δηλ. ίση με (1/V)(dN/dE))δίνεται απο την σχέση:

$$\frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{4}\left(\frac{2ma^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}.\ \text{και}\ \rho(E) = \frac{1}{V}\frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{4}\left(\frac{2m}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Γράφοντας την παραπάνω ως dN = σταθ. $E^{1/2}$ dE ποιά είναι η τάξη μεγέθους της σταθεράς όταν a = 1cm, m = μάζα του ηλεκτρονίου και η ενέργεια μετριέται σε Joules;

(viii).Ολοκληρώνοντας την παραπάνω έκφραση για την dN/dE να δείξετε ότι ο αριθμός των καταστάσεων στην περιοχή από 0 μέχρι E είναι $S = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha^3}{h^3} (2mE)^{3/2}$. Να δεχτείτε E = (3/2) kT, την μέση τιμή της κλασσικής θερμικής ενέργειας ανα σωμάτιο, και να υποθέσετε ότι υπάρχουν συνολικά *N* σωμάτια σε όλες αυτές τις καταστάσεις. Να δείξετε ότι ο μέσος αριθμός σωματίων σε κάθε κατάσταση είναι $\frac{3}{4\pi} (\frac{\lambda_{DB}}{d})^3$ όπου λ_{DB} είναι το μήκος κύματος de Broglie που αντιστοιχεί σε ενέργεια $\frac{3}{2}$ kT (θυμηθείτε για τον δυϊσμό σωαματίου-κύματος) και d είναι η μέση απόσταση μεταξύ σωματίων, $d=(a^3/N)^{1/3}$. Να συζητήσετε τί σημαίνει το κβαντικό κριτήριο $\lambda_{DB} >> d$ σε σχέση με τον βαθμό κατάληψης των καταστάσεων.

Παρατήρηση: Να αποδειχθεί ότι το φαινόμενο του εκφυλισμού δεν παρατηρείται στο μονοδιάστατο προόβλημα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΜΟΡΦΟΚΛΑΣΜΑΤΙΚΑ (FRACTALS)*

Γ.1. Εισαγωγή

1.1 Τι είναι τα μορφοκλασματικά;

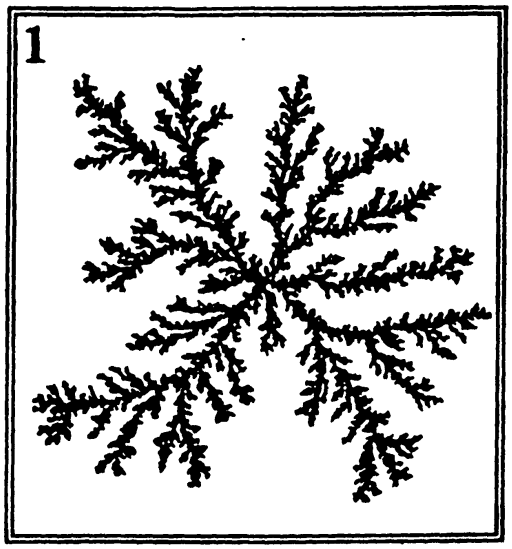
Η φύση είναι σαν ένα ανοιχτό βιβλίο μπροστά στα μάτια μας το οποίο όμως δεν μπορούμε να το διαβάσουμε χωρίς να γνωρίζουμε την γλώσσα και εξοικιωθούμε με τους χαρακτήρες με τους οποίους είναι γραμμένο. Ο Γαλλιλαίος είχε πεί πως το βιβλίο της φύσης είναι γραμμένο στην γλώσσα των μαθηματικών και οι χαρακτήρες (τα γράμματα) που χρησιμοποιεί είναι τα απλά σύμβολα της Ευκλείδιας γεωμετρίας, όπως ο κύκλος, το τρίγωνο, η σφαίρα, κ.λ.π. Είναι όμως η πολύ γνωστή γεωμετρική αυτή γλώσσα ικανή να περιγράψει όλα τα φυσικά φαινόμενα και αντικείμενα; Αν κυττάξουμε γύρω μας θα παρατηρήσουμε πως η συντριπτική πλειοψηφία των μορφών και δομών που μας περιβάλλουν, δένδρα, ακτές, βουνά, αποτελούνται απο κακοσχηματισμένα και πολύ ακανόνιστα σχήματα για να περιγράφονται απο τα εξιδανικευμένα γεωμετρικά σχήματα της Ευκλείδιας γεωμετρίας. Το σύνεφο δεν είναι σφαίρα, τα βουνά δεν είναι κώνοι, οι ακτές δεν είναι κύκλοι, και ίσως, παρά την θέλησή μας, η αστραπή δεν διαδίδεται σε μια ευθεία γραμμή, ...

Την τελευταία δεκαετία έχει όμως αναπτυχθεί μία νέα γλώσσα για να περιγράψει τέτοια περίεργα πολύπλοκα σχήματα και αντικείμενα που παρατηρούμε στην φύση. Αυτά ονομάζονται **μορφοκλασματικά (fractals)** και τα περιγράφει η μορφοκλασματική (fractal) γεωμετρία[1]. Στα μορφοκλασματικά, με χρήση μεγεθυντικών φακών όλο και αυξανόμενης διακριτικότητας παρατηρούμε όλο και νέες λεπτομέρειες στην δομή τους που κατά μέσο όρο παραμένει όμοια με την αρχική. Επομένως το πρώτο

* Δείτε τις σημειώσεις μου στο μάθημα "ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ"

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

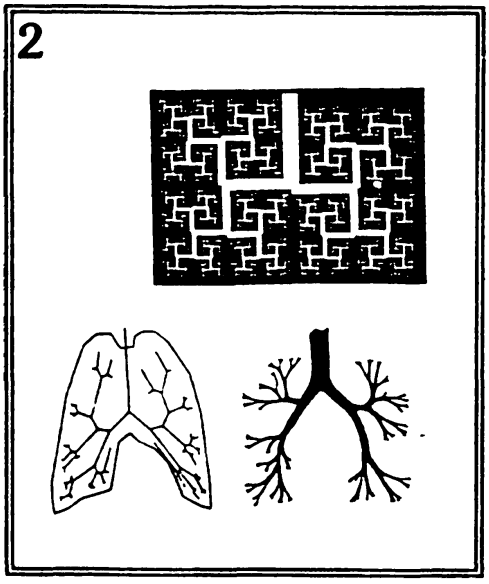
χαρακτηριστικό τους είναι η ύπαρξη δομής σε μεγάλη ποικιλία διαφορετικών κλιμάκων μήκους, από τις πολύ μεγάλες έως τις πολύ μικρές, και επιπλέον η δομή στις διαφορετικές κλίμακες παραμένει η ίδια. Η ιδιότητα διατήρησης της δομής σε αλλαγές κλίμακας είναι γνωστή ως **αυτοομοιότητα** και αποτελεί μια νέα συμμετρία της φύσης. Τα μορφοκλασματικά όμως χαρακτηρίζονται και απο **μή ακέραιες (κλασματικές) διαστάσεις**, π.χ. ένα μορφοκλασματικό σύνεφο δεν είναι ένα τρισδιάστατο αντικείμενο αλλά όσο κι αν φαίνεται παράξενο περίπου δυομισιδιάστατο! Επομένως, παρ' όλο που διαφορετικοί άνθρωποι μπορεί να αποδίδουν διαφορετική σημασία στην λέξη μορφοκλασματικό όλοι συμφωνούμε οτι **μορφοκλασματικά (fractals) είναι συστήματα ή αντικείμενα μη ομαλά αλλά ακανόνιστα και κομματιαστά στον ίδιο βαθμό σε όλες τις κλίμακες μεγέθους**. Έτσι τα φυσιολογικά αντικείμενα ακεραίων διαστάσεων αποκτούν μια πληθώρα απο παράξενους νέους γείτονες.



Σχ.1. Ένα μορφοκλασματικό σχήμα με κλαδιά, παρακλάδια, κ.λ.π., όλων των μεγεθών. Η ύπαρξη δομής σε διαφορετικές κλίμακες μεγέθους είναι εμφανής καθώς και η αυτοομοιότητα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

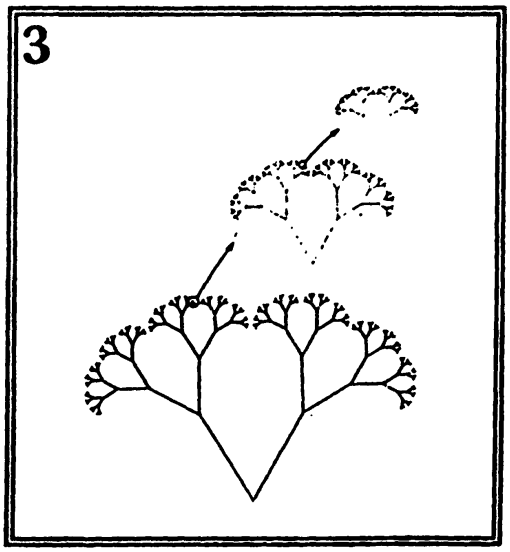
Στο Σχ. Γ.1 φαίνεται ένα τέτοιο παράξενο αντικείμενο που ανήκει στην δικαιοδοσία της μορφοκλασματικής γεωμετρίας σε αντιδιαστολή με τα συνηθισμένα ομαλά γεωμετρικά σχήματα της Ευκλείδιας γεωμετρίας. Είναι ένα συσσωμάτωμα που κατασκευάζεται απο τον υπολογιστή μας με μια επαναλαμβανόμενη διαδικασία προσθήκης μιας στοιχειώδους υπομονάδας. Η μονάδα αυτή είναι ένα σωμάτιο στο οποίο επιτρέπουμε να διαχέεται σε ένα χώρο (ή πλέγμα) αρχίζοντας απο πολύ μακριά και όταν προσεγγίζει μία συγκεκριμένη αρχική κεντρική θέση κολλάει. Τα νέα σωμάτια που πλησιάζουν αυτά που έχουν ήδη κολλήσει κολλάνε κι αυτά δίπλα τους και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για πολλά σωμάτια. Παίρνουμε έτσι την δομή του Σχ. Γ.1 με πλοκάμια και φιόρδς σε διάφορα μεγέθη. Η παρουσία των πολλών κλιμάκων μεγέθους είναι φανερή, τα βασικά πλοκάμια αποτελούνται απο άλλα μικρότερης κλίμακας μεγέθους, κ.ο.κ. ενώ είναι επίσης εμφανής στο σχήμα η αυτοομοιότητα, με την στατιστική έννοια. Μια αντίστοιχη πειραματική εικόνα δημιουργείται όταν κανάλια απο ιονισμένο πλάσμα σχηματίζονται σε ένα διηλεκτρικό μέσο στο οποίο έχει προκληθεί σπινθήρας απο την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.



Σχ.2. Δύο μορφοκλασματικά μοντέλα του πνεύμονα με ύπαρξη δομής και αὐτοομοιότητα σε διαφορετικές κλίμακες μεγέθους.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Στο Σχ. Γ.2(a) έχουμε μια εικόνα μορφοκλασματικού με το οποίο ο Mandelbrot προσομοιώνει τον ανθρώπινο πνεύμονα. Παρατηρούμε οτι τα μεγάλα χαρακτηριστικά (βρόγχοι) είναι ίδια με τα επιμέρους, αυτά με τα επιμέρους των επιμέρους, κ.ο.κ. μέχρι να αδυνατίσει η ισχύς του φακού μας και να μην μπορούμε να παρεισφρύσουμε σε νέα λεπτομέρεια. Η ομοιότητα με ένα πραγματικό πνεύμονα γίνεται περισσότερο εμφανής στο επόμενο μορφοκλασματικό μοντέλο που δείχνουμε στο Σχ. Γ.2(b). Εκτός όμως απο τα βιολογικά συστήματα η μορφοκλασματική περιγραφή συνεισφέρει και στην κατανόηση μιας μεγάλης κατηγορίας αντικειμένων ή υλικών που ενώ φαίνονται άμορφα κρύβουν την σημαντική συμμετρία της αυτοομοιότητας (ένα ακόμη παράδειγμα φαίνεται στο Σχ. Γ.3) και περιγράφονται με αρκετά ακριβείς μεθόδους στις οποίες θα προσπαθήσουμε να εισάγουμε τον αναγνώστη.



Σχ.3. Η αυτοομοιότητα επιδεικνύεται σε αυτό το φύλλο όπου κάτω απο διαφορετικές μεγεθύνσεις εμφανίζεται νέα δομή παρόμοια με την προηγούμενη.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

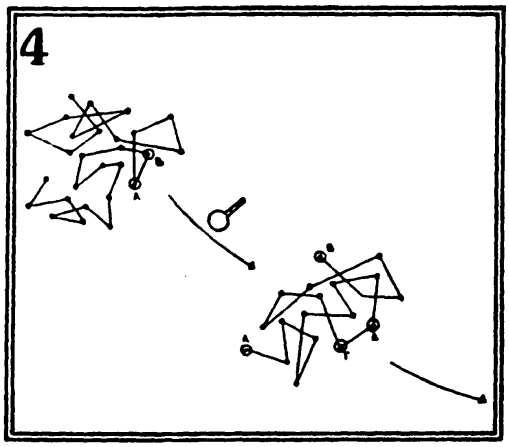
1.2 Μη ακέραιες διαστάσεις και μη αναλυτικές συναρτήσεις

Η βασική, αλλά και περίεργη, ιδιότητα των μορφοκλασματικών είναι ο χαρακτηρισμός τους απο κλασματικές διαστάσεις. Είναι γνωστό ότι ενώ τα κλάσματα δημιουργήθηκαν σχεδόν ταυτόχρονα με την γέννηση των μαθηματικών υπάρχουν περιπτώσεις που οι κλασματικοί αριθμοί δεν γίνονται εύκολα αποδεκτοί: π.χ. τι θα λέγατε στην δήλωση ότι μια Ελληνική οικογένεια έχει 1.83 παιδιά; Σ' αυτή την περίπτωση δεν είναι δύσκολο να δούμε ότι ο κλασματικός αριθμός είναι στατιστικό παράγωγο που προκύπτει απο τον μέσο όρο για ένα μεγάλο αριθμό απο οικογένειες. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις που η παρουσία των κλασματικών αριθμών είναι πραγματικά αδύνατη όπως φαίνεται στο επόμενο παράδειγμα : π.χ. τι θα λέγατε σε κάποιον που ισχυρίζεται ότι μελετά ένα σύστημα π=3.14... εξισώσεων με π=3.14... αγνώστους ή ένα φυσικό αντικείμενο 1.58... διαστάσεων; Αυτή ακριβώς η περίπτωση απασχολεί την θεωρία των μορφοκλασματικών και δικαιολογεί, εν μέρει, και την καθυστέρηση στην μελέτη τους.

Τα μορφοκλασματικά όμως συνδέονται και με την έλλειψη αναλυτικότητας των συναρτήσεων που τα περιγράφουν. Είναι γνωστό, τουλάχιστον στους Μαθηματικούς, ότι μια συνεχής συνάρτηση δεν είναι απαραίτητα και αναλυτική. Η αναλυτικότητα μιας συνάρτησης εκφράζεται με την δυνατότητα να φέρω την παράγωγο σε κάθε σημείο της. Όμως στα μορφοκλασματικά η παρουσία όλων των κλιμάκων μεγέθους, που είναι έννοια ταυτόσημη με την απουσία κάποιας χαρακτηριστικής κλίμακας, συνδυασμένη με την αυτοομοιότητα δεν επιτρέπει την λήψη παραγώγου. Αυτό γιατί η παράγωγος ισοδυναμεί με την εφαπτομένη της καμπύλης, δηλαδή την προσέγγισή της με ευθεία σε κάποια κλίμακα μεγέθους. Δεδομένης όμως της παρουσίας δομής σε όλες τις κλίμακες μια τέτοια προσέγγιση είναι αδύνατη για τις μορφοκλασματικές συναρτήσεις που είναι μη αναλυτικές, δηλαδή πουθενά παραγωγίσιμες. Οι K. Weierstrass και G. Peano επινόησαν τέτοιες συνεχείς συναρτήσεις που δεν είχαν πουθενά παράγωγο. Όμως η μη αναλυτική συνάρτηση δεν είναι απλώς μια αφηρημένη μαθηματική έννοια. Στο Σχ. Γ.4 δείτε το χαρακτηριστικό παράδειγμα της συνάρτησης που

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

περιγράφει την κίνηση ενός σωματίου σε ένα υγρό, γνωστή και ως **κίνηση Brown**, όπου όλες οι κλίμακες μεγέθους είναι παρούσες. Η συνάρτηση αυτή είναι μη αναλυτική, δηλαδή δεν είναι παραγωγίσιμη σε κανένα σημείο της. Στο Σχ. Γ.4 βλέπουμε σε διαφορετικές κλίμακες (π.χ με χρήση ενός μεγεθυντικού φακού) ότι η δομή της συνάρτησης παραμένει η ίδια κατά μέσο όρο αποκλείοντας την λήψη παραγώγου και φανερώνοντας την μη αναλυτικότητά της.



Σχ.4. Η μορφοκλασματικά δομή της κίνησης Brown σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Ενώ η κίνηση απο Α μέχρι το Β φαίνεται ευθεία παρατηρούμε με χρήση μεγεθυντικού φακού ότι εμφανίζεται νέα δομή, στατιστικά όμοια με την προηγούμενη.

1.3 Γιατί τα μελετάμε;

Τα μορφοκλασματικά είναι απο την φύση τους ελκυστικά, πρώτα απ' όλα στους καλλιτέχνες και στα παιδιά (σαν εσάς που διαβάζετε). Δεν απουσιάζει όμως και η πρακτική σκοπιμότητα τής μελέτης τους, κυρίως σε διάφορες γεωμετρικές κατασκευές που είναι χρήσιμες στους μηχανικούς. Αλλά είναι η συνδεσή τους με την μοντέρνα φυσική και τα μαθηματικά που τα κάνει ευρύτερα αποδεκτά. Πρωτίστως μας ενδιαφέρουν σαν μια ακόμη επιστημονική μέθοδο στην προσπάθεια για την κατανόηση του πως είναι φτιαγμένος ο κόσμος μας. Πως δηλαδή προκύπτει η ποικιλία των μορφών και

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

των δομών γύρω μας απο τα απλά ευρέως παραδεκτά συστατικά (άτομα, μόρια, σωμάτια, κ.λπ.) της ύλης. Με αυτό το θέμα ασχολείται η **"φυσική συμπυκνωμένης ύλης"** που είναι ο πιο μοντέρνος και σχετικός με την ύπαρξή μας κλάδος της φυσικής, αφού έχει προεκτάσεις στα μαθηματικά, την βιολογία, κ.λ.π.. Η άλλη κατεύθυνση της φυσικής που φέρει τον τίτλο "φυσική στοιχειωδών σωματιδίων" εντρυφεί στην μελέτη των βασικών υπομονάδων ξεχωριστά και ίσως έχει αρκετά κοινά μόνο με τον κλάδο της "αρχαιολογίας". . . Κι αυτό γιατί δεν μας ενδιαφέρει η ανεύρεση και κατάταξη των στοιχειωδών υπομονάδων της ύλης αλλά κυρίως η ερμηνεία της πολυπλοκότητας του κόσμου που μας περιβάλλει και προκύπτει απο τον συνδυασμό αυτών των απλών συστατικών. Το βασικό ερώτημα είναι: "πως προκύπτει η αναμφισβήτητη πολυπλοκότητα που υπάρχει γύρω μας αν συνδυάσουμε τους απλούς δομικούς λίθους που την αποτελούν".

Αλλά και από μαθηματική άποψη τα μορφοκλασματικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον γιατί δεν είναι "ομαλά" αφού συνδέονται με τις **μη αναλυτικές συναρτήσεις** και αίρουν ιστορικές προκαταλήψεις Φυσικών και Μαθηματικών ότι η επιστήμη δεν πρέπει να ασχολείται με τέτοιες συναρτήσεις. Απο τις αρχές του 20ου αιώνα με το επιστημονικό έργο των Cantor, Peano, κ.λ.π. και κυρίως του Poincaré που είναι ο θεμελιωτής της θεωρίας του χάους η σημασία της μη αναλυτικότητας απασχολεί τους μαθηματικούς.

Ένας επιπλέον λόγος για την μελέτη των μορφοκλασματικών είναι ότι εντάσσονται στην **μη γραμμική φυσική.** Η προσθήκη του όρου "μη γραμμική" είναι περιτή γιατί δεν υπάρχει γραμμική φυσική, αλλά γραμμικός τρόπος σκέψης στην φυσική, που πλέον έχει όλο και περιορισμένη ισχύ στην ερμηνεία της φύσης. Βέβαια ένα ακόμη ισχυρό κίνητρο για την μελέτη της μη γραμμικής φυσικής είναι το γεγονός οτι στην Βιολογία και σε άλλες επιστήμες είναι αδύνατη η χρήση γραμμικών σχέσεων ακόμη και στο απλούστερο δυνατό επίπεδο! Η μορφοκλασματική συμμετρία επιχειρεί να ερμηνεύσει το **χάος** και την **πολυπλοκότητα** [2-4], δύο βασικές έννοιες που σχετίζονται με την παρουσία ή μη τυχαιότητας στα αρχικά δεδομένα πολλών μη γραμμικών συστημάτων. Τέλος η μορφοκλασματική θεωρία αφορά και την

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

προσπάθεια απάντησης σε ένα γενικώτερο ερώτημα κατα πόσον και σε πιό βαθμό η φυσική εξηγείται απο την γεωμετρία.

Γ.2. Φαινόμενα με πολλές κλίμακες μεγέθους

2.1 Μεταβάσεις φάσης

Μια από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της φύσης είναι η μεγάλη διακύμανση μεγεθών ή κλιμάκων μήκους στη δομή του κόσμου μας. Σε ένα βιβλίο φυσικής[5] τα θέματα κατατάσσονται ανάλογα με την κλίμακα μεγέθους που αφορουν. Η επιτυχία σχεδόν όλων των πρακτικών εφαρμογών της φυσικής εξαρτάται από την απομόνωση μιας περιορισμένης περιοχής κλίμακας μεγέθους. Υποθέτουμε έτσι ότι γεγονότα που διακρίνονται από μια μεγάλη διαφορά στο μέγεθος δεν επικοινωνούν ούτε επηρεάζουν το ένα το άλλο, άρα είναι ανεξάρτητα. Π.χ. στην Αστροφυσική οι μελέτες των αστέρων δεν λαμβάνουν υπόψη τους τις αλληλεπιδράσεις σε ατομικό επίπεδο.

Υπάρχει εν τούτοις μια τάξη φαινομένων που γεγονότα σε πολλές κλίμακες μεγέθους συνεισφέρουν εξίσου. Αυτό συμβαίνει κοντά στο κρίσιμο σημείο μιας μετάβασης φάσης όπου αναπτύσσονται διακυμάνσεις στην πυκνότητα σε όλες τις πιθανές κλίμακες. Καθώς το νερό θερμαίνεται στο σημείο βρασμού αλλάζει και απο υγρό μετατρέπεται σε αέριο. Ακριβώς σε αυτό το σημείο βλέπουμε να αναπτύσσονται φυσαλίδες σε όλα τα μεγέθη, ενώ μακριά απο αυτό το σημείο υπάρχει ένα μόνο μικρό μέγεθος φυσαλίδων, ίσο με την απόσταση μεταξύ των μορίων του νερού. Αυτή η ιδιότητα του σημείου βρασμού, να έχει όλες τις κλίμακες μεγέθους, αποτελεί την ουσία μιας **μετάβασης φάσης**. Η κλίμακα της μεγαλύτερης διακύμανσης δίνεται από το γραμμικό μήκος της μεγαλύτερης φυσαλίδας και μετράται απο το **μήκος συσχέτισης ξ**. Το ξ είναι άπειρο στο κρίσιμο σημείο όμως οι μικρότερες διακυμάνσεις παραμένουν και δεν είναι σε καμμιά περίπτωση μικρότερης επιρροής. Επομένως όλες οι θεωρίες που περιγράφουν φαινόμενα στο κρίσιμο σημείο (γνωστά ως **κρίσιμα φαινόμενα**) πρέπει να λάβουν "υπ' όψιν" όλο το φάσμα των κλιμάκων μήκους. Το άξιο παρατήρησης σημείο είναι ότι στο κρίσιμο σημείο με χρήση ενός μεγεθυντικού φακού θα δούμε νέες φυσαλίδες

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με δομή ίδια με αυτές που βλέπαμε πριν την μεγέθυνση, μια σαφή ένδειξη για την παρουσία της αυτοομοιότητας.

2.2 Η ομάδα ανακανονικοποίησης και τα μορφοκλασματικά

Στα κρίσιμα φαινόμενα η βασική μέθοδος που αναπτύχθηκε για την μελέτη τους βασίζεται σε μια υπόθεση, την **"υπόθεση της κλιμάκωσης"** που οδήγησε στην τεχνική της ομάδας ανακανονικοποίησης του Wilson [6]. Αυτή υποθέτει ότι στο κρίσιμο σημείο, όπου είναι παρούσες όλες οι κλίμακες μεγέθους υπάρχει η αυτοομοιότητα, με άλλα λόγια δεν υπάρχει άλλο χαρακτηριστικό μέγεθος εκτός από ένα μικρό μήκος που μπορεί να είναι η πλεγματική απόσταση a. Μπορούμε, λοιπόν, να εφαρμόσουμε μια αναδρομική κλιμάκωση μέχρι που το a να αυξηθεί περίπου στο ξ περιορίζοντας δραστικά τις δυσκολίες από την ποικιλία κλιμάκων μήκους. Οι παραμετροι μεταβάλλονται διαδοχικά έξω από την κρίσιμη περιοχή σε περιοχή που είναι ευκολώτερο να λυθεί. Έτσι με συντελεστή κλιμάκωσης b, έχουμε διαδοχικά

$$a \rightarrow ba \rightarrow b^2a \rightarrow \ldots \rightarrow b^m a \sim \xi \qquad (1)$$

a = αρχικό, δύσκολο (όλα τα μήκη) b = τελικό, εύκολο (ένα μήκος)

Η βασική υπόθεση μας είναι ότι στο κρίσιμο σημείο το σύστημα δεν βλέπει την αλλαγή στο a αφού το άλλο υπαρκτό μήκος με το οποίο συγκρίνεται είναι ξ=άπειρο. Αυτό σημαίνει επίσηαυτοομοιότητα του συστήματος σε διαφορετικές κλίμακες μεγέθους. Υπάρχουν αντικείμενα που η υπόθεση κλιμάκωσης δεν είναι απλώς υπόθεση αλλά βεβαιότητα και η παρουσία της αυτοομοιότητας είναι ακριβής. Αυτά είναι μορφοκλασματικά όπου η αναδρομική πορεία γεννησής τους υποδεικνύει τις αντίστροφες διαδικασίες της ομάδας ανακανονικοποίησης για την ακριβή λύση τους. Δηλαδή η ομάδα ανακανονικοποίησης αντιστρέφει την διαδικασία γέννησης

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

των μορφοκλασματικών και επομένως είναι η πιο κατάλληλη διαδικασία για να ασχοληθούμε με αυτά.

Άρα, στα μορφοκλασματικά ισχύει η υπόθεση κλιμάκωσης και η ομάδα ανακανονικοποίησης είναι ακριβής. Μορφολογικά παρουσιάζουν την αξιοσημείωτη ιδιότητα της αυτοομοιότητας, συνήθως με την στατιστική έννοια, και χαρακτηρίζονται από μια μη ακέραια διάσταση. Είναι χρήσιμα και απο το γεγονός ότι ευρίσκονται ανάμεσα στα περιοδικά και τα τελείως άτακτα (άμορφα) στερεά γιατί λόγω της αυτοομοιότητας παρουσιάζουν αντί για την συνηθισμένη διατήρηση μετατόπισης που ισχύει στα περιοδικά στερεά διατήρηση μετά από σμικρύνσεις ή μεγεθύνσεις. Επομένως η γνώση των φυσικών ιδιοτήτων στα μορφοκλασματικά πλέγματα, εκτός του οτι βοηθάει στην κατανόηση των ιδιοτήτων στο κρίσιμο σημείο μιας μετάβασης φάσης, που αποτελεί ένα απο τα πλέον θεμελιώδη προβλήματα της φυσικής, πλουτίζει και τις γνώσεις μας για τα άμορφα στερεά. Η συναρπαστικότερη ανακάλυψη απο την μελέτη διαφόρων ειδών μεταβάσεων φάσης (η γέννηση του σύμπαντος πριν απο 10^{18} δευτερόλεπτα είναι μια μετάβαση φάσης, όπως και η μετάβαση στο χάος απο την τάξη, κ.λ.π.) είναι η ύπαρξη της **συμπαντικότητας** ώστε τα αποτελέσματα στο κρίσιμο σημείο να είναι ανεξάρτητα απο τις διάφορες παραμέτρους εκτός απο την διάσταση του χώρου.

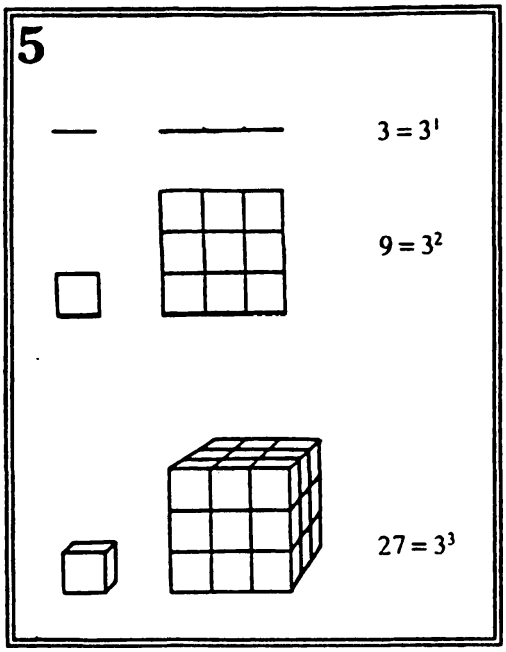
Γ.3. Ορισμός της μορφοκλασματικής διάστασης

3.1 Συστήματα ακεραίων και μη-ακεραίων διαστάσεων

Σας προσκαλώ να πάψετε να σκέφθεστε τη διάσταση ως τον αριθμό των ανεξάρτητων κατευθύνσεων ή βαθμών ελευθερίας. Θεωρήστε ένα τμήμα μιας ευθείας μοναδιαίου μήκους. Αν τριπλασιάσουμε το μήκος του - δηλ. αν το αυξήσουμε με ένα συντελεστή κλίμακας 3 - παίρνουμε μια νέα ευθεία μήκους τρία. Αυτή η ευθεία, φυσικά, περιέχει τις τρεις συνιστώσεις ευθείες (δηλ. τρία αντίτυπα του αρχικού μοναδιαίου μήκους). Για λόγους που θα φανούν παρακάτω, προσέχουμε ότι $3=3^1$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Θεωρήστε τώρα ένα μοναδιαίο τετράγωνο. Αν το αναπτύξουμε με ένα συντελεστή κλίμακας 3 - δηλ. αν τριπλασιάσουμε τις πλευρές του - παίρνουμε ένα τετράγωνο του οποίου η επιφάνεια είναι 9 φορές μεγαλύτερη. Αυτό σημαίνει ότι το αυξημένο τετράγωνο αποτελείται από εννέα αντίτυπα του αρχικού τετραγώνου. Παρατηρείστε ότι πάλι $9=3^2$.



Σχ.5. Ο αριθμός των αντιτύπων N(L) σε σχέση με τον συντελεστή κλιμάκωσης L αυξάνει με τον νόμο $N(L)=L^d$ όπου d είναι η διάσταση του αντικειμένου.

Θεωρήστε επίσης τον μοναδιαίο κύβο. Αν αυξήσουμε πάλι με ένα συντελεστή κλίμακας 3 τις πλευρές του, παίρνουμε ένα κύβο που αποτελείται από 27 αντίτυπα του αρχικού κύβου. (Κοιτάξτε το Σχ.Γ.5). Σ' αυτή την περίπτωση $27=3^3$.

Σε όλες τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν έχουμε μια διάσταση d, ένα συντελεστή κλίμακας L και το αριθμό των αντιτυπων N(L) που ικανοποιούν την συναρτησιακή σχέση αναλογίας

$$N(L) = L^d \qquad (2)$$

Τα τρία παραδείγματα του Σχ. Γ.5 αποτελούν πεπερασμένα πλέγματα, την μονοδιάστατη αλυσίδα (d=1), το τετραγωνικό πλέγμα (d=2) και το κυβικό

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

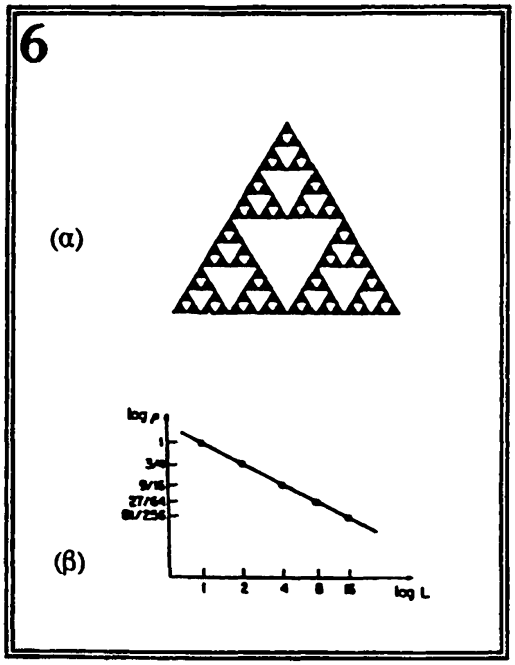
πλέγμα (d=3) αντίστοιχα. Δηλ. η διάσταση d προκύπτει απο τον λόγο του λογαρίθμου του αριθμού των αντιτύπων N (ή της μάζας) δια του λογαρίθμου του αριθμού που δίνει τον παράγοντα κλίμακας μήκους L. Η σχέση αυτή προκύπτει αν λογαριθμίσουμε και τα δύο μέλη της εξίσωσης (2).

Τα N και L μπορεί να μην είναι ακέραιοι αλλά περιμένουμε ότι η d είναι πάντα ακέραιος αριθμός. Υπάρχει όμως περίπτωση ο d να μην είναι ακέραιος; Αν ναι τότε είναι η **διάσταση του Hausdorff d_f** και το αντικείμενο λέγεται μορφοκλασματικό. Ενα γεωμετρικό αντικείμενο του οποίου η σμίκρυνση (ή μεγέθυνση) με ένα παράγοντα L μπορεί να χωρισθεί σε N αντίτυπα αντικείμενα αρχικού μεγέθους ώστε $d_f = \ln N(L)/\ln L$ να είναι μη ακέραιος αριθμός λέγεται μορφοκλασματικό.

3. 2 Ένα deterministic (μη τυχαίο) μορφοκλασματικό.

Μελετήστε τη δομή που δείχνουμε εδώ (Σχ. Γ.6). Αυτό αποτελεί ένα παράδειγμα απολύτως καθορισμένου (μη τυχαίου) μορφοκλασματικού που λέγεται **"gasket του Sierpinski"** απ' το όνομα του μαθηματικού που το ανακάλυψε. Με την πρώτη ματιά δεν φαίνεται τίποτα το ενδιαφέρον γι αυτή τη δομή. Αναδρομικά χρησιμοποιούμε ένα απλό κανόνα: χωρίζουμε το τρίγωνο σε τέσσερα νέα τρίγωνα ενώνοντας τα κέντρα των πλευρών του και αγνοούμε το μεσαίο, μέχρι να ... κουρασθούμε. Εν τούτοις έχει μια πολύ σπουδαία ιδιότητα. Για να τη δούμε συγκεντρώστε την προσοχή σας στο μικρότερο τρίγωνο του σχηματος. Αν ορίσουμε το μήκος της πλευράς του L=1 και την μάζα του N=1 η επιφανειακή πυκνότητα σ' αυτή την κλίμακα είναι $\rho(L)=N(L)/L^2=1$. Τώρα μελετήστε το αμέσως μεγαλύτερο τρίγωνο. Είναι φανερό ότι L=2 αλλά N=3 (αντί 4), άρα ρ(L)=3/4. Το αμέσως επόμενο έχει L=4, N=9 (όχι 16) άρα ρ(L)=9/16. Στο λογ-λογ διάγραμμα της ρ συναρτήσει του L περιμένουμε $\rho(L)\sim L^{d_f-2}$. Η κλίση από το σχήμα Γ.6(β) είναι $d_f-2=(\ln 3-\ln 4)/\ln 2$ απ' όπου $d_f=\ln 3/\ln 2=1.58....$ Επίσης με ένα απλό λογ-λογ διάγραμμα της N(L) ως προς L μέσω της σχέσης (2) η κλίση δίνει κατευθείαν την μορφοκλασματική διάσταση d_f. Το gasket του Sierpinski υπάρχει σε όλες τις διαστάσεις του χώρου d με μορφοκλασματική διάσταση $d_f=\ln(d+1)/\ln d$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



Σχ.6. Το gasket του Sierpinski σε d=2. Έχει μορφοκλασματική διάσταση $d_f=\ln 3/\ln 2$.

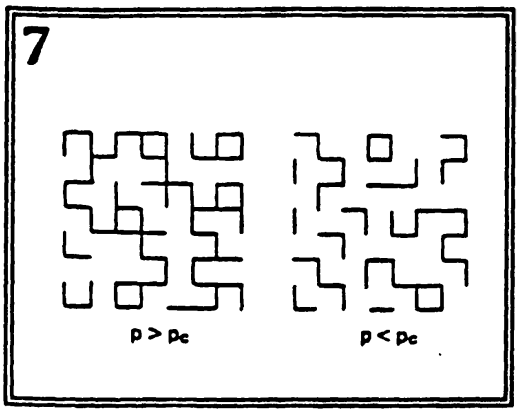
Θα επιμείνουμε στα εξής δύο ενδιαφέροντα σημεία: Πρώτον, η πυκνότητα ρ για το μορφοκλασματικό του Σχ. 6 τείνει στο μηδέν (!) αντίθετα από ότι στα πραγματικά αντικείμενα που είναι σταθερή. Αυτό φαίνεται αμέσως απο το γεγονός ότι $d_f<d=2$ στην περίπτωσή μας. Δεύτερον, η γραμμικότητα στο λογ-λογ σχήμα 5 προϋποθέτει την ύπαρξη οπών σε όλα τα μεγέθη και επιπλέον υπάρχει η αυτοομοιότητα.

3.3 Ένα στατιστικό ή τυχαίο μορφοκλασματικό (το διηθητικό συσσωμάτωμα)

Ενα πορώδες υλικό (μια ελαφρόπετρα) αν έχει πόρους που αποτελούν ένα μικρό ποσοστό του όγκου του υλικού τότε το νερό δεν μπορεί να το διαπεράσει. Εν τούτοις αν οι πόροι αποτελούν ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό του όγκου του υλικού, το νερό διαρρέει τους πόρους και διαπερνάει το υλικό. Σε πρώτη ματιά φαίνεται αδύνατον να κάνουμε σοβαρές προβλέψεις (π.χ. υπολογισμό της d_ϕ) για δομές που είναι τελειώς τυχαίες. Όμως οι κατηλημμένες θέσεις φαίνονται στο Σχ. Γ.7 για δύο τιμές της συγκέντρωσης που ευρίσκονται στις δύο πλευρές μιας κρίσιμης τιμής p_c οποία είναι η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ελάχιστη συγκέντρωση για την δημιουργία ενός "άπειρου" συσσωματώματος που απαιτείται για να δημιουργήσει ένα μονοπάτι που να διαπερνά το άπειρο πλέγμα.



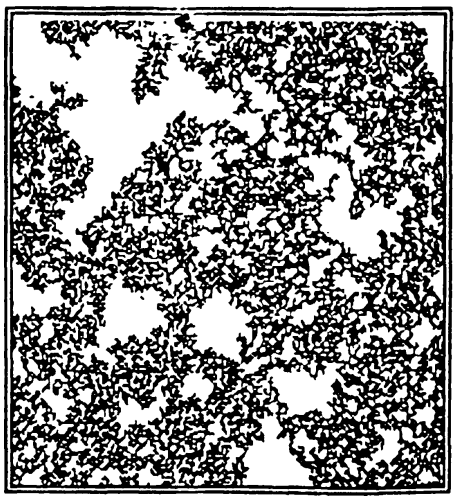
Σχ.7. Τα συσσωματώματα για δύο τιμές της πιθανότητας κατάληψης p πάνω και κάτω απο το p_c που είναι η ελάχιστη συγκέντρωση για την δημιουργία ενός άπειρου διηθητικού συσσωματώματος. Στην περίπτωση $p>p_c$ υπάρχει το διηθητικό συσσωμάτωμα που εκτείνεται απο την μια άκρη μέχρι την άλλη.

Στο φαινόμενο της διήθησης εικόνες που λαμβάνονται με ηλεκτρονικούς υπολογιστές είναι χρήσιμες. Αφού επιλέξουμε την πιθανότητα κατάληψης p συνδέουμε κάθε πλεγματική θέση με τις γειτονικές της (πάνω - κάτω - δεξιά - αριστερά) μόνο αν και οι δύο έχουν θετικό δείκτη κατάληψης. Ετσι δημιουργούμε τα συσσωματώματα. Στο Σχ. Γ.8 βλέπουμε με μαύρο σε άσπρο φόντο το μεγαλύτερο συσσωμάτωμα που υπάρχει για πιθανότητα κατάληψης p ακριβώς ίση με p_c. Έχουμε από πριν απαλλαγεί από τα μικρά συσσωματώματα και δεχθεί περιοδικές οριακές συνθήκες. Αλλά και η "ραχοκοκκαλιά" του άπειρου συσσωματώματος, που προκύπτει αν αφαιρέσουμε τις θέσεις απο τις οποίες ξεκινάει ένας μόνο δεσμός (τέτοιοι δεσμοί που είναι συνήθως στα άκρα δεν διαπερνούνται απο ρεύμα στο αντίστοιχο ηλεκτρικό κύκλωμα) είναι πάλι μορφοκλασματικής δομής. Η διατήρηση κλίμακας μπορεί να φανεί αν διαλέγοντας δύο τμήματα ίσου μεγέθους από το Σχ. Γ.8 και κάνοντας φωτοτυπικές σμικρύνσεις ώστε η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

πλεγματική σταθερά (μήκος δεσμού: a) να μην ξεχωρίζει δούμε ότι δεν μπορούμε να διακρίνουμε σε πιο σχήμα έχει γίνει η μεγαλύτερη σμίκρυνση αφού έχουν στατιστικά την ίδια εμφάνιση. Αυτό σημαίνει ότι το αρχικό σχήμα παρουσιάζει διατήρηση κλίμακας (ή ισοδύναμα) αυτοομοιότητα. Με άλλα λόγια τμήματα του είναι όμοια με αυτό σε κάθε άλλη διαφορετική κλίμακα και εκτός απο το a δεν υπάρχει άλλο χαρακτηριστικό μήκος στο πρόβλημα. Και τά περιοδικά (καθαρά) πλέγματα έχουν αυτή την ιδιότητα αλλά τα διηθητικά συσσωματώματα έχουν επιπλέον το μήκος συσχέτισης ξ(p) το οποίο χαρακτηρίζει την έκταση των συσχετισμών στο χώρο και απειρίζεται στο p_c.

8



Σχ.8. Το διηθητικό συσσωμάτωμα στο p_c. Η ποικιλία των νησίδων και η στατιστικά όμοια δομή τους δείχνουν, όπως προκύπτει απο υπολογισμούς, ότι έχουμε ένα στατιστικό μορφοκλασματικό με $d_f=91/48<2$.

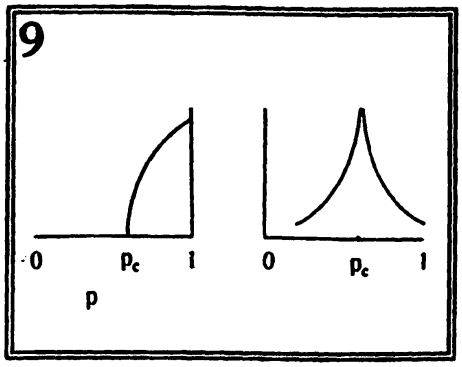
Αφού έχουμε διατήρηση κλίμακας στο άπειρο συσσωμάτωμα για $p=p_c$ όπου $\xi=\infty$, ενώ τα πεπερασμένα συσσωματώματα έχουν πεπερασμένο ξ, το μήκος συσχέτισης απειρίζεται ως εξής:

$$\xi \sim |p-p_c|^{-\nu} \quad , \qquad \text{για } p \to p_c \qquad (3)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

με ένα εκθέτη ν. Στο πρόβλημα αυτό ορίζουμε την πιθανότητα διήθησης P(p) που είναι μηδέν για $p<p_c$ και αρχίζει να αυξάνει από το κατώφλι p_c και για $p>p_c$ με κρίσιμη εξάρτηση:

$$P(p)\sim|p-p_c|^{\beta} \quad , \qquad p\geq p_c$$
$$= 0 \qquad\qquad p<p_c \qquad (4)$$



Σχ.9. Η πιθανότητα P(p) μια τυχούσα θέση να ανήκει στο διηθητικό συσσωμάτωμα και το μήκος συσχέτισης ξ(p) που απειρίζεται στο p_c.

Η P(p) θεωρείται η παράμετρος τάξης σ' αυτή την διηθητική μετάβαση φάσης. Επειδή η μάζα του άπειρου διηθητικού συσσωματώματος είναι

$$P(p)=\frac{N}{L^d} \qquad (5)$$

από τις (3) και (4)

$$P(p)\sim\xi^{-\beta/\nu} \qquad (6)$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

όπου d η διάσταση του χώρου (Σχ. Γ.9). Αρα για $p=p_c$ όπου $\xi=L$ (το μήκος συσχέτισης γίνεται ίσο με το μέγεθος του πλέγματος) έχουμε απ' τις (5) και (6) ότι

$$N \sim L^{d-\beta/\nu} \qquad (7)$$

που μας οδηγει λόγω της (2) στην σχέση μεταξύ εκθετών:

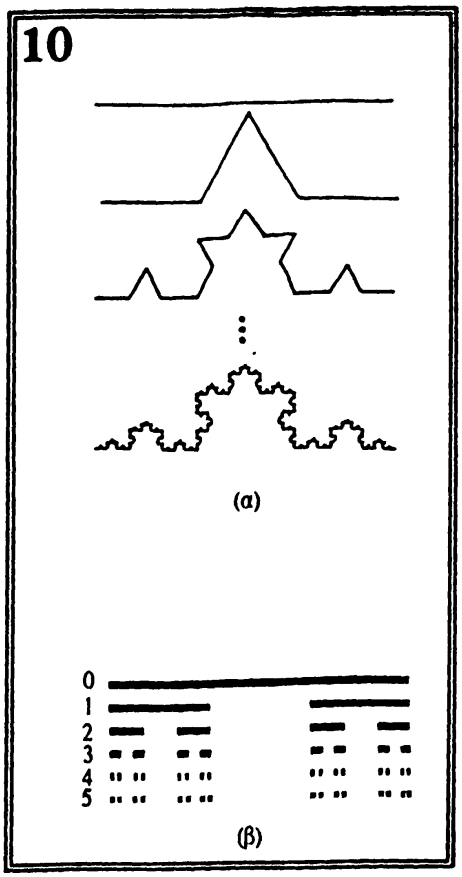
$$d_f = d - \beta/\nu. \qquad (8)$$

Στην διάσταση χώρου d=2 οι εκθέτες β,ν είναι γνωστοί από άλλους υπολογισμούς ($\beta=5/36$, $\nu=4/3$), άρα $d_f=d-\beta/\nu = \frac{91}{48}$, που είναι φανερά μικρότερη της d=2 αφού το συσσωμάτωμα δεν καλύπτει όλο το χώρο. Αρα η d_f χαρακτηρίζει τον διαθέσιμο χώρο μέσα στον οποίο συμβαίνει η διηθητική ροή. Το αντίστοιχο μορφοκλασματικό συσσωμάτωμα στον χώρο των d=3 διαστάσεων έχει $d_f=2.52$, υπερκαλύπτοντας τον διδιάστατο αλλά όχι και τον τρισδιάστατο χώρο.

3.4 Πως υπολογίζουμε την d_f. Ακτές απείρου μήκους - ακτές μήκους μηδέν

Η διάσταση d_f μπορεί να υπολογιστεί και κατευθείαν ως εξής: διαλέγουμε στο μορφοκλασματικό αντικείμενο μια τυχαία αρχή (όποια θέλουμε) και παίρνοντας διαδοχικά τετράγωνα (ή κύκλους) γραμμικού μήκους L (ή ακτίνας L) γύρω της και τοποθετούμε τα δεδομένα των μετρήσεων σε ένα διπλό λογαριθμικό χαρτί. Αν αποτελούν μια ευθεία γραμμή τότε πράγματι το αντικείμενο είναι μορφοκλασματικό και η κλίση της ευθείας μας δίνει την d_f.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



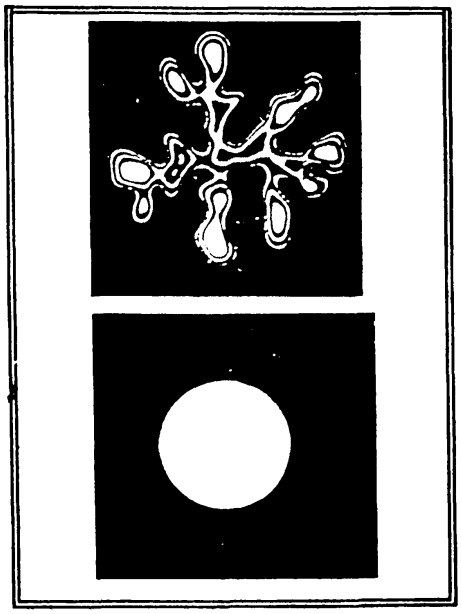
[10]. (α)Ακτές απείρου μήκους (d_f=ln4/ln3=1.26>1) και (β) ακτές μήκους μηδέν (d_f=ln2/ln3=0.63<1)

Ας μελετήσουμε τώρα δύο μορφοκλασματικά του μονοδιάστατου χώρου στο Σχ. Γ.10. Στο ένα (Σχ. Γ.10(α)) παίρνουμε d_f=ln4/ln3=1.26.., αφού σε κάθε νέο στάδιο της γεννησής του έχουμε 3-πλασιασμό του μήκους και 4-πλασιασμό της μάζας. Μετά απο πολλές επαναλήψεις το μήκος αυτής της γραμμής γίνεται άπειρο. Αντίθετα στο Σχ. Γ.10(β) η διάσταση είναι d_f=ln2/ln3=0.63.., επιτρέποντας μόνον 2-πλασιασμό της μάζας με αντίστοιχο 3-πλασιασμό του μήκους. Στην περίπτωση αυτή μετά απο πολλές επαναλήψεις το μήκος της γραμμής γίνεται μηδέν. Ο λόγος είναι ότι $d_f > d=1$ και $d_f < d=1$ στις δυο περιπτώσεις, αντίστοιχα. Επομένως τα μορφοκλασματικά των Σχ. Γ.10(α) και Σχ. Γ.10(β) αν ιδωθούν ως μονοδιάστατα αντικείμενα (μήκους) είναι άπειρα και μηδέν, αντίστοιχα. "Η

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

γραμμή δεν γίνεται αντιληπτή" έχει πεί ο σκεπτικιστής φιλόσοφος Sextus Empiricus, "αφού έχει μήκος και δεν έχει πάχος". Αυτό συμβαίνει γιατί η γραμμής είναι διάστασης d=1, άρα μέτρου μηδέν (ήτοι όγκου μηδέν) αν ιδωθεί στον τρισδιάστατο χώρο που ζούμε.

Μια άλλη ιδιότητα των μορφοκλασματικών είναι η αύξηση του λόγου: **επιφάνεια δια όγκος**. Αφού η επιφάνεια είναι $S(L) = L^2$ και όγκος είναι ανάλογος της $N(L) = L^3$ ο λόγος τους είναι μικρός , $L^2/L^3 = 1/L$, και τείνει στο μηδέν για μεγάλο L. Στην περίπτωση των μορφοκλασματικών απο την σχέση (2) έχουμε $N(L) = L^{d_f}$, άρα ο αντίστοιχος λόγος γίνεται $1/ L^{d_f-2}$, που είναι πολύ μεγαλύτερος του 1/L όταν $d_f < d=3$. Έχει μετρηθεί ότι η επιφάνεια των πνευμόνων είναι περίπου ίση με το εμβαδόν ενός γηπέδου τέννις! (100 m^2) ενώ ο όγκος τους μόλις μερικά λίτρα. Η αύξηση του λόγου επιφάνεια δια όγκος φαίνεται στο Σχ. 11 όπου φαίνεται γιατί ένα μη αναλυτικό μορφοκλασματικό σχήμα (Γ.11(β)) προτιμά να αυξάνει τον λόγο αυτό σε σχέση με ένα φυσιολογικό αντικείμενο (Γ.11(α)).



Σχ.11. (α) Ένα μορφοκλασματικό (χταπόδι;) στο οποίο φαίνεται η τάση γιά αύξηση του λόγου επιφάνεια δια όγκος και (β) μία σφαίρα που έχει τον μικρότερο δυνατό λόγο επιφάνεια δια όγκος.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Γ.4. Τα Πολυμορφοκλασματικά (multifractals)

4.1 Γενικά

Ο Kolmogorov το 1941 εξέτασε τις στατιστικές ιδιότητες της έκλυσης ενέργειας στην πλήρως ανεπτυγμένη τυρβώδη ροή και κατέληξε σε μία περιγραφή βασισμένη στις ιδέες της αυτοομοιότητας. Ο Landau προσπάθησε να βελτιώσει αυτή την περιγραφή. Ο Parisi και συναδελφοί του[7] εισήγαγαν ένα μορφοκλασματικό μοντέλο που αποδείχθηκε ένα μη ομογενές μορφοκλασματικό ή **πολυμορφοκλασματικό** γιατί η διάσταση d_f σύμφωνα με το Κεφ. 3.4 εξαρτάται τώρα από την αρχή που διαλέγουμε κάθε φορά, δηλαδή είναι διαφορετική για κάθε αρχή! Ενας άλλος τρόπος να το πούμε αυτό είναι ότι η μάζα N(L) είναι στα μορφοκλασματικά μια ποσότητα που δεν διαφέρει απο την μέση τιμή $<N(L)>$ ενώ στην περίπτωση πολυμορφοκλασματικών διαφέρει πολύ και είναι αναγκαίο να μελετήσουμε ολόκληρη την κατανομή πιθανοτητας της μάζας N(L), αφού ορίσουμε όλες τις στατιστικές ροπές της $<N(L)^q>$. Ετσι μία μορφοκλασματική διάσταση δεν είναι πλέον αρκετή και απαιτείται ένα συνεχές φάσμα από διαστάσεις, διαφορετική διάσταση για διαφορετική αρχή. Άρα, το πολυμορφοκλασματικό είναι ένα μη-ομογενές, μορφοκλασματικό. Υπάρχει πράγματι ένας συστηματικός τρόπος[8] να ορίσω όλες τις διαστάσεις (που αποτελούν ένα συνεχές φάσμα διαστάσεων!). Σε αυτήν την περίπτωση μια κατανομή πιθανότητας συνδυάζεται με την αυτοομοιότητα ώστε προκύπτουν πολλά χαρακτηριστικά μήκη και πολλοί εκθέτες D_q με q $[-\infty, +\infty]$.

4.2 Το πολυμορφοκλαματικό σύνολο του Cantor.

Στην διαδικασία γέννησης αυτού του μορφοκλασματικού σε κάθε βήμα καταλαμβάνονται μόνο τα 3/4 μιας γραμμής x. Επιπλέον ορίζουμε την πιθανότητα (ή το μέτρο) μ(x) ώστει απο τα τρία κατειλημμένα κουτιά τα δύο ακρινά να έχουν την ίδια σταθερή τιμή της πιθανότητας μ(x) ενώ το μεσαίο κουτί διπλάσια. Έχουμε, λοιπόν, ότι οι πιθανότητες είναι στα άκρα $p_1=0.25$ και το κέντρο $p_2=0.50$, έτσι ώστε $2p_1+p_2=1$. Αν εφαρμόσουμε τον ορισμό (2) μεταβάλλοντας το μήκος x κατά dL, αρχίζοντας απο μία τιμή x_0, και

μετρώντας την μάζα που αντιστοιχεί μ(x) dx απο το ολοκλήρωμα θα πάρουμε διαφορετικούς εκθέτες df για διαφορετικές αρχές. Αυτό σημαίνει ότι η δόμηση του Σχ. 12(α) είναι ένα πολυμορφοκλασματικό.

Η νέα μέθοδος υπολογισμού των διαστάσεων για ένα μεγάλο βήμα n=0,1,2,3,... έχει ως εξής: Χωρίζω το διάστημα x από 0 μέχρι 1 (η μ(x) είναι κανονικοποιημένη σε κάθε βήμα στο n) σε l^{-1} κουτιά μήκους l το καθένα. Τότε ορίζω την πιθανότητα $P_i(l)$ που είναι το ολοκλήρωμα του μ(x) σε κάθε κουτί i. Απ' την σχέση

$$X(q)=\lim_{l\to 0}\sum[P_i(l)]^q \sim l^{\tau(q)} \qquad (9)$$

(όπου το άθροισμα λαμβάνεται σε όλα τα κουτιά i) παίρνω τον εκθέτη τ(q) αφού λογαριθμίσω και τα δύο μέλη. Οι απειρισμοί όταν

$$[P_i(l)]^q = l^{q\alpha} \qquad (10)$$

περιγράφονται με τους δείκτες α, και η πυκνότητα των απειρισμών είναι

$$n(\alpha,l) = \rho(\alpha).\, l^{-f(\alpha)}.d\alpha \qquad (11)$$

όπου ρ(a) ο μη απειριζόμενος όρος. Τότε απο τις (9), (10), (11) έχουμε

$$X(q) = \int d\alpha.\rho(\alpha).l^{[q\alpha-f(\alpha)]} \qquad (12)$$

και για $l \to 0$ το X(q) δίνεται από το ελάχιστο της [qα–f(α)], ώστε[8]

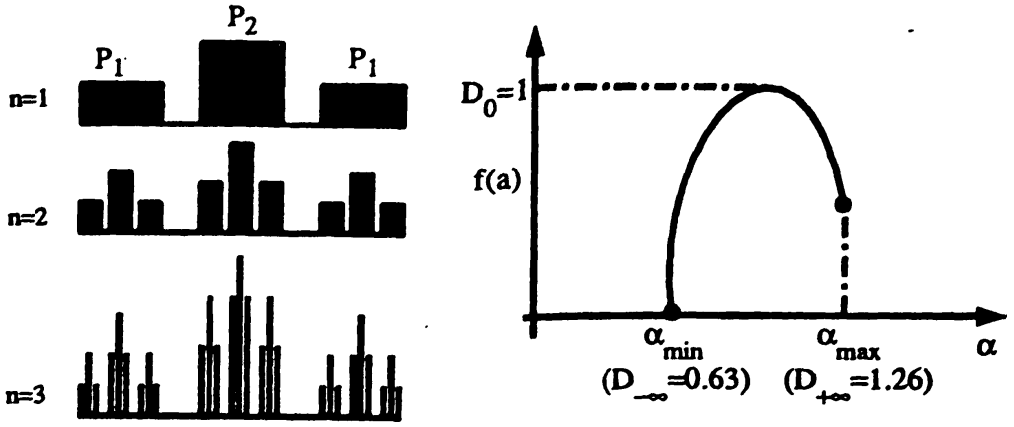
$$\tau(q) = q.\, \alpha(q)-f(\alpha(q)) \qquad (13a)$$

$$d\tau(q)/dq = \alpha(q). \qquad (13b)$$

Αρα, μια κατανομή αναλύεται με την πολυμορφοκλασματική μέθοδο ως εξής: Λογαριθμίζοντας και τα δύο μέλη της (9) υπολογίζω για κάθε q τα τ(q) και τις γενικευμένες διαστάσεις $D_q=\tau(q)/(q-1)$ ενώ από τον μετασχηματισμό

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Legendre (13) υπολογίζω απο τα τ(q) το φάσμα f(α) που περιγράφει όλους τους απειρισμούς α με f(α) την συχνότητα εμφάνισής τους.



Σχ.12. (α) Ένα σύνολο του Cantor και (β) το φάσμα f(α) των διαστάσεων του απο την σχέση (Γ.14). Στο παράδειγμα του σχήματος D_0=ln3/ln4 αντί του λανθασμένου 1.

Στο παράδειγμα του Σχ. 12(α) απο δύο διαδοχικά στάδια γέννησής του (π.χ. για n=1, 2) έχουμε την ακριβή λύση:

$$Dq = \frac{1}{q-1}\,\frac{\ln(p_1^q + p_2^q + p_1^q)}{\ln(1/4)}, \qquad (14)$$

και αντίστοιχα τα φάσματα f(α) (ίδε Σχ. Γ.12(β)). Απο την (Γ.14) προκύπτει ότι D_0 είναι η μορφοκλασματική διάσταση που προκύπτει απο τον ορισμό (9) για q=0. Οι διαστάσεις D_q, παίρνοντας τα όρια στην (Γ.14), κυμαίνονται απο την ελάχιστη τιμή $D_{+\infty} = -\ln(p_2)/\ln 4 = 0.63..$ (για $q \to +\infty$) μέχρι την μέγιστη τιμή $D_{-\infty} = -\ln(p_1)/\ln 4 = 1.26..$ (για $q \to -\infty$).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Γ.5. Κβαντική μηχανική και μορφοκλασματικά

5.1 Λύση της εξίσωσης του Schrondinger σε ένα μορφοκλασματικό (τα φρακτόνια)

Απο το Κεφ. Γ.3.3 για $p=p_c$ το άπειρο διηθητικό συσσωμάτωμα παρουσιάζει διατήρηση κλίμακας ή αυτο-ομοιότητα με την στατιστική έννοια. Η δυναμική των στοιχειωδών διεγέρσεων (ακουστικά φωνόνια, μαγνόνια, διάχυση, κ.λ.π.) περιγράφεται από σχέσεις διασποράς, δηλ. εξαρτήσεις της συχνότητας απο το κυματάνυσμα k ($k=2\pi/\lambda$ όπου λ το μήκος κύματος), που είναι γραμμική για φωνόνια ενω για τα μαγνόνια είναι

$$E \sim k^2 \quad , \qquad k<< \qquad (15)$$

και αν αντικαταστήσουμε το E με $-\omega^2$ παίρνουμε την διασπορά ακουστικών φωνονίων ενω όταν το E αντικατασταθεί με iω περιγράφεται η κλασσική διάχυση. Απ' την (15) προκύπτει η πυκνότητα καταστάσεων για μικρές ενέργειες, αφού λάβουμε υπ' όψιν ότι $n_k \sim k^d$ στον επίσης d-διάστατο χώρο-k. Άρα,

$$\rho(E) = (dn_k/dk).(dk/dE)$$

$$\sim E^{(d-2)/2} , \qquad E<< \qquad (16)$$

και η σχέση (Γ.16) ισχύει για τα περιοδικά πλέγματα. Οταν αρχίσουμε και αφαιρούμε πλεγματικές θέσεις με $p<1$ (έχουμε πλέον τα διηθητικά δίκτυα) η συμπεριφορά είναι η ίδια με την (16) αλλά οι εκθέτες τώρα αλλάζουν. Η αντίστοιχη σχέση με την (15) είναι τώρα για $p=p_c$

$$E \sim k^z \qquad (17)$$

όπου z είναι ένας νέος (δυναμικός) εκθέτης και $n_k \sim k^{df}$ γιατί και ο χώρος-k έχει την μορφοκλασματική διάσταση d_f. Τώρα αντί της (Γ.16) παίρνουμε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\rho(E)\sim E^{(d_s-2)/2} \qquad (18)$$

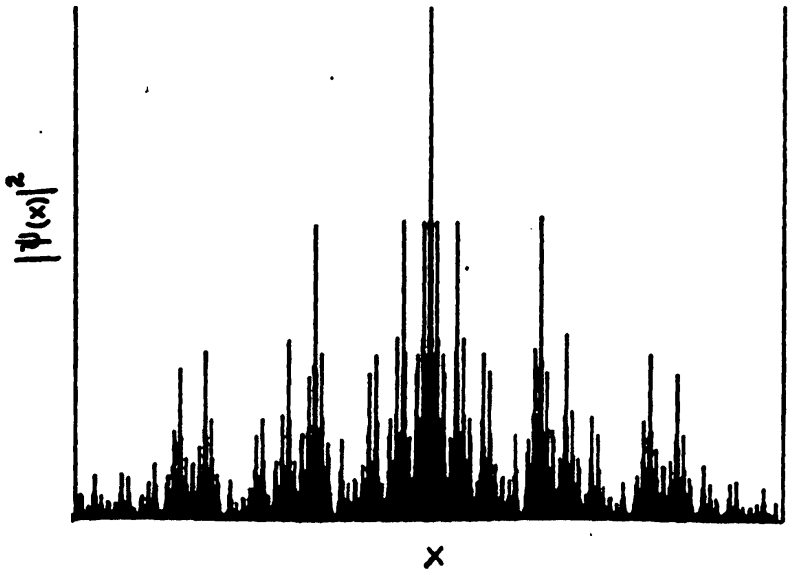
όπου $d_s=2.d_f/z$. Έχει ευρεθεί ότι $\mathbf{d_s\sim 4/3}$ σε όλες τις διαστάσεις του χώρου d. Οι στοιχειώδεις διεγέρσεις που υπακούουν στην εξ. (Γ.18) λέγονται **φρακτόνια**. Η συμπεριφορά (Γ.18) οδηγεί σε ειδική θερμότητα φωνονίων c(T) της μορφής (για χαμηλές θερμοκρασίες):

$$c(T)\sim T^{ds} \quad , \qquad T<< \qquad (19)$$

αντί της γνωστής στις d-διαστάσεις

$$c(T)\sim T^{d} \quad . \qquad T<< \qquad (20)$$

Τέτοια συμπεριφορά των ρ(Ε) και c(T) παρατηρείται σε αμόρφα υλικά (γυαλιά)[9].

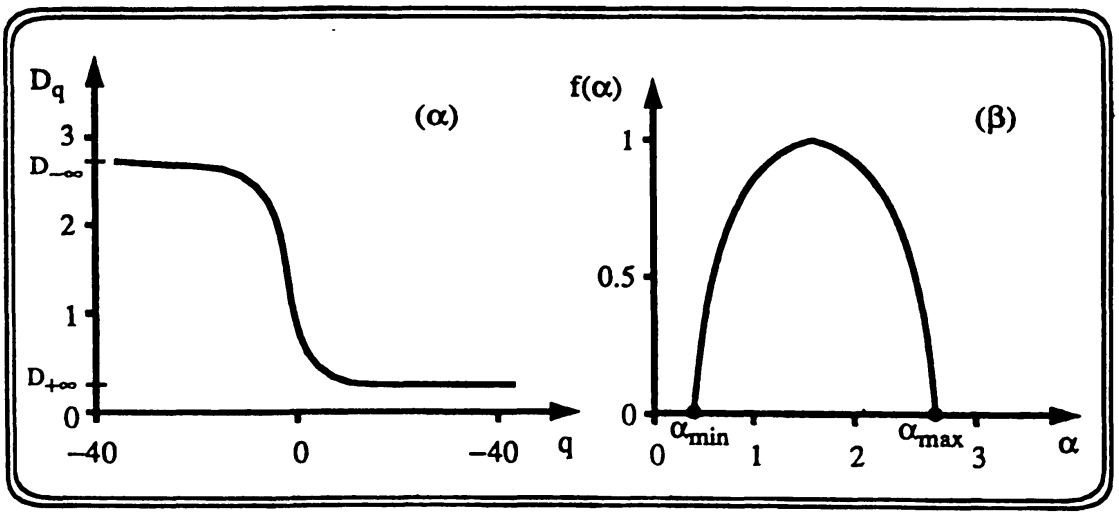


Σχ.13. (α) Μια μορφοκλασματική κυματοσυνάρτηση στην μία διάσταση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

5.2.Μορφοκλασματικά ενεργειακά φάσματα και κυματοσυναρτήσεις

Ενεργειακά φάσματα και κυματοσυναρτήσεις σε μονοδιάστατα ασύμμετρα και οιονεί περιοδικά πλέγματα[9] παρουσιάζουν μορφοκλασματικές δομές. Στο Σχ. Γ13(α) φαίνεται η χωρική εξάρτηση του πλάτους πιθανότητας μιας κυματοσυνάρτησης $|\Psi(x)|^2$, όπου η παρουσία όλων των κλιμάκων μεγέθους στο πλάτος της πιθανότητας είναι προφανής. Οι πολυμορφοκλασματικές διαστάσεις D_q και τα αντίστοιχα φάσματα διαστάσεων f(α) δίδονται στο Σχ. Γ.13(β),(γ).



Σχ.13. (β) οι διαστάσεις της D_q και (γ) το αντίστοιχο φάσμα διαστάσεων f(α).

Γ.6. Επίλογος

Σας παρουσίασα μερικά βασικά στοιχεία για τα μορφοκλασματικά και τα πολυμορφοκλασματικά καθώς και τον τρόπο περιγραφής τους. Το θέμα αυτό άρχισε μόλις πριν 10 χρόνια (η λέξη μορφοκλασματικό επινοήθηκε απο τον B. Mandelbrot, μόλις το 1975) και αναπτύσεται διαρκώς. Το παράρτημα

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

που σας παρουσίασα δεν είναι σε καμμία περίπτωση πλήρες, είναι απλώς μια εισαγωγή στο θέμα, ενώ για περισσότερες λεπτομέρειες στο θέμα πρέπει να ανατρέξετε και σε άλλες αναφορές. Ελπίζω όμως να έχετε πεισθεί ότι τα μορφοκλασματικά και οι ιδέες της αυτο-ομοιότητας έχουν σημαντική παρουσία στην φυσική και άλλες επιστήμες.

Η εικόνα του κόσμου που μας περιβάλλει περιλαμβάνει αντικείμενα με αναρίθμητες κλίμακες μεγέθους και την παρουσία μιας εσωτερικής απλότητας, της αυτοομοιότητας ώστε σε αυξανόμενη λεπτομέρεια να φαίνεται μια νέα δομή, ίδια με την προηγούμενη. Το μεγάλο που μοιάζει με το μικρό, εικόνες μέσα σε εικόνες, φτιάχνουν μια ονειρική περιγραφή του κόσμου μας. Αναπαραστάσεις ενος τέτοιου κόσμου σήμερα μπορούμε να πάρουμε με τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, όπου απλές μαθηματικές απεικονίσεις μας οδηγούν κατευθείαν στην ψυχεδέλεια των εικόνων (δείτε τις εικόνες του εξωφύλλου). Συνέπεια της αυτοομοιότητας είναι ότι το οσοδήποτε μικρό είναι αναγκαστικά εξ' ίσου πολύπλοκο με το όλο, ταυτόχρονα όμως παραμένει η διατήρηση της εικόνας με χρήση διαφορετικών μεγεθυντικών φακών. Απο ψυχολογική άποψη έχει παρατηρηθεί μια ανεξήγητη έλξη των ανθρώπων στις μορφοκλασματικές εικόνες. Ίσως γιατί η αυτοομοιότητα να αποτελεί μέρος του ίδιου του εαυτού μας...

Δεν έχω αναφερθεί σε δύο βασικά θέματα: **(α)** στην μορφοκλασματική δομή των **παράξενων ελκυστών** σε σχέση με την μετάβαση στο χάος καθώς και σε λεπτομέρειες της τεχνικής της ομάδας ανακανονικοποίησης και **(β)** σε διαδικασίες που δεν αρκεί μια μόνο "κλίμακα χρόνου" για να τις περιγράψει, ανάλογες με την μορφοκλασματική δομή που χαρακτηρίζεται απο απουσία "κλίμακας μήκους" στην οποία αναφερθήκαμε μέχρι τώρα. Είναι ο γνωστός **μορφοκλασματικός χρόνος** που εφαρμόζεται στην ανάλυση χαοτικών χρονοσειρών και με εφαρμογές στην θεωρία καταστροφών, κ.λ.π. Γι αυτά όμως τα θέματα και πολλά άλλα θα επανέλθουμε με τον ΤΟΜΟ ΙΙ.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Λίγες Αναφορές στο Παράρτημα Γ:

[1] **Manderlbrot B.B.,** The Fractal Geometry of Nature (W.H. Freeman and Co, N. York, 1983), υπάρχει επίσης μια πληθώρα βιβλίων σχετικών με τα μορφοκλασματικά, πολλά με καταπληκτικές εικόνες, απο τις εκδόσεις **ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ.**

[2] **Gleick J.,** Chaos: Making a New Science (N. York: 1983 Viking Press, 1987).

[3] **Steward I.,** Παίζει ο Θεός ζάρια; Η Επιστήμη του Χάους (Εκδόσεις Κωσταράκη, 1990)

[4] **Μπούντης Τ.,** Μη Γραμμική Φυσική (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1990).

[5] **Οικονόμου Ε.Ν.,** Η Φυσική Σήμερα (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1986).

[6] **Wilson K.,** Scientific American, (1979).

[7] **Benzi R., Paladin G., Parisi G. and Vulpiani A.,** J.Phys. A 17 3521 (1984), idid. A 18 2157 (1985).

[8] **Halsey T.C.,Jensen M.H., Kadanoff L.P., Procaccia I., Shraiman,** Phys. Rev. A 33, 1141, (1986).

[9] **Evangelou S.N.,** Phys. Rev. B 33, 3602 (1986), επίσης: **Evangelou S.N.,** Fractals in the Fundamental and Applied Sciences, Ed. H.-O Peitgen, J.M. Henriques, L.F. Penedo, (Elsevier Publishers, σελ. 123, North-Holland, 1991).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1.

Στην αδιαβατική (οιονεί-στατική) διαδικασία ισχύει

$$dE = TdS - PdV$$
$$\Rightarrow dE = -PdV\ .$$

Από τον ορισμό $C_V = dE/dT$ με το dT από την εξίσωση του ιδανικού αερίου $PV = nRT$, $n, R =$ σταθ.,

$$C_V dT = -PdV$$
$$\Rightarrow C_V\left(\frac{PdV + VdP}{nR}\right) = -PdV$$
$$\Rightarrow \left(\frac{C_V}{nR} + 1\right)PdV = -\frac{C_V}{nR}VdP\ .$$

Από την σχέση $C_P - C_V = nR$ και τον ορισμό $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ έχουμε

$$C_P PdV = -C_V VdP$$
$$\Rightarrow \gamma\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}$$
$$\Rightarrow \int_{V_1}^{V_2}\gamma\frac{dV}{V} = -\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{P}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Rightarrow \gamma \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Rightarrow P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} ,$$

και συμπεράινουμε

$$PV^{\gamma} = \text{σταθ.}$$

2.3.

Από τον ορισμό της ενθαλπίας και το αντίστοιχο διαφορικό

$$H = E + PV$$

$$\Rightarrow dH = dE + PdV + VdP$$

$$\Rightarrow dH\big|_P = dE + PdV = dQ$$

η θερμοχωρητικότητα σταθερού όγκου συναρτήσει της ενθαλπίας είναι

$$C_P = \frac{dQ}{dT}\bigg|_P = \frac{\partial H}{\partial T}\bigg|_P .$$

2.7.

Η $dE = TdS - PdV$ με $P = 0$ όταν είναι στο κενό και $TdS = 0$ όταν το αέριο εκτονώνεται αδιαβατικά δίνει $dE = 0$. Επομένως, από την απαίτηση σταθερής E η τελική θερμοκρασία υπολογίζεται ως εξής:

$$E_1 = E_2$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Rightarrow \quad \frac{3}{2}RT_1 - \frac{\alpha}{V_1} = \frac{3}{2}RT_2 - \frac{\alpha}{V_2}$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 + \frac{2\alpha}{3R}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \quad .$$

$$= T_1 - \frac{2\alpha}{3R}\frac{(V_2 - V_1)}{V_1 V_2} .$$

2.10.

Από τις $x = x(y,z)$ & $y = y(z,x)$ τα διαφορικά είναι

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y}dy + \frac{\partial x}{\partial z}dz$$

$$dy = \frac{\partial y}{\partial z}dz + \frac{\partial y}{\partial x}dx.$$

Αν αντικαταστήσουμε το dy από την δεύτερη στην πρώτη

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial z}dz + \frac{\partial y}{\partial x}dx\right) + \frac{\partial x}{\partial z}dz$$

$$\Rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial z} + \frac{\partial x}{\partial z}\right)dz + \frac{\partial x}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial x}dx$$

$$\Rightarrow \left(1 - \frac{\partial x}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial x}\right)dx - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial z} + \frac{\partial x}{\partial z}\right)dz = 0.$$

Επειδή δύο από τα τρία διαφορικά dx, dy, dz πρέπει να είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους η τελευταία σχέση συνεπάγεται

$$1 - \frac{\partial x}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial x}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial z} + \frac{\partial x}{\partial z} = 0$$

απ' όπου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{\partial x}{\partial y}=\frac{1}{\dfrac{\partial y}{\partial x}},\quad \frac{\partial x}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x}=-1.$$

Από την $E=aT-bP$, a,b=σταθ. έχουμε

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=a-b\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=a+b\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=a-b\frac{V\alpha}{V\kappa_T}=a-b\frac{P}{T}$$

αφού

$$\alpha\equiv\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)\Bigg|_P\quad,\quad \kappa_T\equiv-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)\Bigg|_T$$

που στην περίπτωσή μας είναι $\alpha=1/T,\ \kappa_T=1/P.$

Άρα

$$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial}{\partial T}(E+PV)_P=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=a+PV\alpha$$

$$\Rightarrow C_P=a+\frac{PV}{T}.$$

2.14.

Έστω $T_B>T_A$. Από την

$$\Delta Q_{o\lambda}=0\Rightarrow\Delta Q_1+\Delta Q_2=0$$

$$\Rightarrow C(T-T_A)+C(T-T_B)=0$$

$$\Rightarrow T=\frac{T_A+T_B}{2},$$

με Τ την κοινή θερμοκρασία που αποκτούν τα δύο σώματα. Από τις

$$dS_1=\frac{dQ_1}{T}\Rightarrow\Delta S_1=\int_{T_A}^{T}\frac{CdT}{T}\Rightarrow\Delta S_1=C\ln\frac{T}{T_A}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$dS_2 = \frac{dQ_2}{T} \Rightarrow \Delta S_2 = \int_{T_B}^{T} \frac{CdT}{T} \Rightarrow \Delta S_2 = C \ln \frac{T}{T_B}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{o\lambda} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \frac{T^2}{T_A T_B} = C \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4 T_A T_B} \geq 0.$$

Αυτό συμβαίνει επειδή ο λογάριθμος είναι θετικός αριθμός για ποσότητα μεγαλύτερη της μονάδας ($\ln x \geq 0,\ x \geq 1$) επειδή

$$\frac{(T_A + T_B)^2}{4 T_A T_B} \geq 1$$

$$\Leftrightarrow T_A^2 + T_B^2 + 2 T_A T_B \geq 4 T_A T_B$$

$$\Leftrightarrow (T_A - T_B)^2 \geq 0.$$

2.15.

Από την $F = E - TS$

$$\Rightarrow dF = dE - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dF = -PdV - SdT$$

με

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Στην περίπτωση ισόθερμης εκτόνωσης πραγματικού αερίου Van der Waals από την καταστατική του εξίσωση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

$$\Rightarrow P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}.$$

Η μεταβολή στην εντροπία υπολογίζεται ως εξής

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV=\frac{RdV}{V-b}$$

$$\Rightarrow \Delta S=R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V-b}$$

$$\Rightarrow \Delta S=R\ln\frac{V_2-b}{V_1-b}.$$

Η μεταβολή στην ενέργεια υπολογίζεται ως εξής

$$dE=TdS-PdV$$

$$\Rightarrow \Delta E=T\Delta S-\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right)dV$$

$$=\int_{V_1}^{V_2}\frac{a}{V^2}dV$$

$$=\left[-\frac{a}{V}\right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Leftrightarrow \Delta E=\alpha\frac{V_2-V_1}{V_1V_2}.$$

Άσκηση. Θεωρείστε κλειστό σύστημα που αποτελείται από δύο μέρη σε ισορροπία ως προς την θερμική ροή $(T_1=T_2=T)$ και σταθερό ολικό όγκο $V\doteq V_1+V_2$ αλλά με κινητό χώρισμα που ξεχωρίζει τους όγκους

V_1, V_2. Να δικαιολογήσετε (με πράξεις) γιατί η ποσότητα $P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$ είναι η πίεση του αερίου.

Λύση. Όταν το σύστημα έρθει στην ισορροπία όπου το κινητό χώρισμα είναι σταθεροποιημένο η εντροπία θα είναι μέγιστη. Οπότε

$$dS = 0$$
$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S}{\partial V_1} dV_1 = 0 \,,\, N = \sigma\tau\alpha\theta.$$
$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 \,\&\, \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 .$$

Από την πρώτη σχέση προκύπτει η ισότητα των θερμοκρασιών $T_1 = T_2$.

Από την δεύτερη με $dV_1 = -dV_2$ έχουμε

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0$$
$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = 0$$
$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1} = 0$$
$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0$$
$$\Rightarrow T\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = T\frac{\partial S_2}{\partial V_2}.$$

Επειδή στην ισορροπία εκτός από τις θερμοκρασίες αναμένεται να εξισωθούν και οι πιέσεις, δεχόμαστε ως τον ορισμό της πίεσης αυτό που δηλώνει η τελευταία σχέση, δηλ. $P_1 = P_2$. Επομένως, η πίεση ενός αερίου είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P = T\frac{\partial S}{\partial V}.$$

Άσκηση.

i. Ποια είναι η αλλαγή στην εντροπία ΔS όταν ένα θετικό ποσό ενέργειας μετακινηθεί από σύστημα 1 σε σύστημα 2; Τι θα συμβεί όταν $T_1 > T_2$; T_1, T_2 είναι οι θερμοκρασίες των δύο συστημάτων 1 και 2.

ii. Αν 10 gr δείγματος Cu θερμοκρασίας 350° K τοποθετηθεί σε επαφή με παρόμοιο δείγμα αλλά θερμοκρασίας 290° K, να υπολογίσετε το ποσό της ενέργειας που μεταφέρεται από το ένα στο άλλο όταν έρχονται σε επαφή και αποκτούν κοινή θερμοκρασία T.

iii. Ποια είναι η μεταβολή εντροπίας δύο δειγμάτων όταν μεταφερθεί ενέργεια 0.1 Joule από το ένα στο άλλο αν υποθέσουμε ότι τα δύο δείγματα ήταν αρχικά σε θερμοκρασίες 350° K και 290° K αντίστοιχα; Δίδονται η σταθερά του Boltzmann $k_B = 1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ και η ειδική θερμότητα του Cu $c_v = C_v / m = 0.389 J \cdot gr^{-1} \cdot K^{-1}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Λύση.

i. Από την

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_1 = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} dE_1$$

προκύπτει $\Delta S = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \Delta E_1$. Επομένως, όταν $T_1 > T_2$ τότε $\Delta E_1 < 0$ με ροή από το 1 στο 2.

ii. Από τον ορισμό της ειδικής θερμότητας έχουμε τις ποσότητες ενέργειας

$$\Delta E_2 = 0.389\, JK^{-1}gr^{-1} \times 10gr \times (T - 290K) = 3.89 JK^{-1}(T - 290)$$

$$\Delta E_1 = 0.389\, JK^{-1}gr^{-1} \times 10gr \times (T - 350K) = 3.89 JK^{-1}(T - 350),$$

απ' όπου $T - 290 = -(T - 350) \Rightarrow T = 320\ K.$

Άρα,

$$\Delta E_1 = 3.89 JK^{-1}(-30)K = -11.7J$$

και

$$\Delta E_2 = -\Delta E_1 = +11.7J\ .$$

iii. $\Delta S_1 = -0.1J / 350K = -2.86 \times 10^{-4}\, JK^{-1}$

$\Delta S_2 = +0.1J / 290K = +3.45 \times 10^{-4}\, JK^{-1}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-2.86 + 3.45) \times 10^{-4}\, JK^{-1} = 0.59 \times 10^{-4}\, JK^{-1}.$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άσκηση. Ποια είναι η ρίζα της μέσης τετραγωνικής ταχύτητας $\upsilon_{rms} = \sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle}$ των μορίων αερίου O_2 σε θερμοκρασία 27° C=300K; Ποια για μόρια H_2 και ποια για μόρια σκόνης $\left(m_{\sigma\kappa} = 5\times10^{-13}\, gr\right)$;

Λύση.

1) Το O_2 έχει μοριακό βάρος 32, που σημαίνει πως τα N_A μόρια ζυγίζουν 32 *gr*, επομένως το 1 μόριο O_2 έχει μάζα $m = \frac{32}{6\times10^{23}} gr = 5.33\times10^{-23}\, gr$. Από τον ορισμό της μέσης ενέργειας σύμφωνα με το θεώρημα ισοκατανομής

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m\langle \upsilon^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T$$

προκύπτει

$$\langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3\times1.38\times10^{-16}\times300}{5.33\times10^{-23}} \frac{erg}{K}\frac{K}{gr} = 24\times10^8 \frac{cm^2}{\sec^2}$$

και

$$\upsilon_{rms} = \sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle} \approx 5\times10^4 \frac{cm}{\sec} = 500\frac{m}{\sec} = 1800\frac{Km}{h}$$

για τα μόρια του O_2.

2) Το μόριο H_2 έχει μάζα 16 φορές μικρότερη από αυτή του O_2 που σημαίνει πως τα μόρια του H_2 κινούνται με $\sqrt{16}$=4 φορές μεγαλύτερη ταχύτητα σύμφωνα με την σχέση αναλογίας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{m_1\langle \upsilon_1^2\rangle}{m_2\langle \upsilon_2^2\rangle}=\frac{3k_BT}{3k_BT}\Rightarrow \frac{m_1}{m_2}=\frac{\langle \upsilon_2^2\rangle}{\langle \upsilon_1^2\rangle}\Rightarrow=\sqrt{\langle \upsilon_2^2\rangle}=\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}\sqrt{\langle \upsilon_1^2\rangle}$$

απ' όπου

$$\upsilon_{rms}=\sqrt{\langle \upsilon^2\rangle}\approx 4\times 5\times 10^4\,\frac{cm}{\sec}=2000\frac{m}{\sec}=7200\frac{Km}{h}$$

για τα μόρια H_2.

3) Η σκόνη αποτελείται από μόρια διαμέτρου της τάξης του μm=$10^{-6}m$ με αντίστοιχη ταχύτητα

$$\upsilon_{rms}=\sqrt{\langle \upsilon^2\rangle}=\sqrt{\frac{3k_BT}{m_{\sigma\kappa}}}\,\frac{cm}{\sec}=0.5\frac{cm}{\sec}=0.005\frac{m}{\sec}$$

για τα μόρια σκόνης.

Προφανώς για ίδια ενέργεια τα βαρύτερα μόρια έχουν μικρότερες υ_{rms}. Επιπλέον, στην κατανομή Maxwell μπορούν να υπολογισθούν και η πιο πιθανή ταχύτητα $\upsilon_{\pi\iota\theta}$ (αντιστοιχεί στο max της κατανομής), η μέση ταχύτητα $\langle\upsilon\rangle$ με την ρίζα της μέσης τετραγωνικής ταχύτητας $\upsilon_{rms}=\sqrt{\langle \upsilon^2\rangle}$ που ήδη υπολογίσαμε. Ικανοποιείται η ανισότητα $\upsilon_{\pi\iota\theta}\le\langle\upsilon\rangle\le\upsilon_{rms}$.

ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1.

$p(\upsilon) = A\upsilon e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}}$:

i.

$$\int_0^\infty p(\upsilon)d\upsilon = 1$$

$$\Rightarrow A\int_0^\infty \upsilon e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} d\upsilon = 1$$

$$\Rightarrow A(-\upsilon_0)\int_0^\infty \upsilon d\left(e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}}\right) = 1$$

$$\Rightarrow A(-\upsilon_0)\left(\upsilon e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}}\right)_0^\infty + A\upsilon_0 \int_0^\infty e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} d\upsilon = 1$$

$$\Rightarrow -A\upsilon_0^2\left(e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}}\right)_0^\infty = 1$$

$$\Rightarrow A\upsilon_0^2 = 1$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\upsilon_0^2}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii.

$$\langle \upsilon \rangle = \int_0^\infty \upsilon\, p(\upsilon) d\upsilon$$

$$= \frac{1}{\upsilon_0^2} \int_0^\infty \upsilon^2 e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} d\upsilon$$

$$= -\frac{1}{\upsilon_0} \int_0^\infty \upsilon^2 d\left(e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} \right)$$

$$= -\frac{1}{\upsilon_0} \left[\upsilon^2 e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} \right]_0^\infty + \frac{1}{\upsilon_0} \int_0^\infty e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} d(\upsilon^2)$$

$$= \frac{2}{\upsilon_0} \int_0^\infty \upsilon\, e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} d\upsilon$$

$$= \frac{2}{\upsilon_0} \frac{1}{A} = \frac{2}{\upsilon_0} \upsilon_0^2$$

$$\Leftrightarrow \langle \upsilon \rangle = 2\upsilon_0$$

iii. Η πιο πιθανή ταχύτητα προκύπτει από το μέγιστο της κατανομής όπου

$$\frac{dp}{d\upsilon} = 0$$

$$\Rightarrow e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon}} - \frac{\upsilon}{\upsilon_0} e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon}} = 0$$

$$\Rightarrow \quad 1 - \frac{\upsilon}{\upsilon_0} = 0$$

$$\Rightarrow \upsilon = \upsilon_0 = \frac{1}{2} \langle \upsilon \rangle$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

iv.

$$P(0 \le \upsilon \le \upsilon_0) = \int_0^{\upsilon_0} p(\upsilon)\, d\upsilon$$

$$= \frac{1}{\upsilon_0^2} \int_0^{\upsilon_0} \upsilon\, e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} d\upsilon$$

$$= -\frac{1}{\upsilon_0} \int_0^{\upsilon_0} \upsilon\ d\left(e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}}\right)$$

$$= -\frac{1}{\upsilon_0}\left[\upsilon\ e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}}\right]_0^{\upsilon_0} + \frac{1}{\upsilon_0}\int_0^{\upsilon_0} e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}} d\upsilon$$

$$= -\frac{1}{\upsilon_0}\upsilon_0\, e^{-1} - \left[e^{-\frac{\upsilon}{\upsilon_0}}\right]_0^{\upsilon_0}$$

$$= 1 - \frac{2}{e}.$$

3.3.

Από τον ορισμό υπολογίζουμε την μέση τιμή

$$L = \sum_i a_i$$

$$\Rightarrow \langle L \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle a_i \rangle$$

$$= N\langle a_i \rangle$$

και την μέση τιμή του τετραγώνου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$L^2 = \sum_i a_i^2 + \sum_{i \neq j} a_i a_j$$

$$\Rightarrow \langle L^2 \rangle = \sum_i \langle a_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle a_i a_j \rangle$$

$$= \sum_i \langle a_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle a_i \rangle \langle a_j \rangle$$

$$= N \langle a_i^2 \rangle + 2 \binom{N}{2} \langle a_i \rangle \langle a_j \rangle$$

$$= N \langle a_i^2 \rangle + N(N-1) \langle a_i \rangle^2$$

ώστε η διασπορά είναι

$$\langle \Delta L^2 \rangle = \langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2$$

$$= N \langle a_i^2 \rangle + N(N-1) \langle a_i \rangle^2 - N^2 \langle a_i \rangle^2$$

$$= N \left(\langle a_i^2 \rangle - \langle a_i \rangle^2 \right) \propto N$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle} \propto \sqrt{N}$$

και η σχετική τυπική απόκλιση

$$\Leftrightarrow \frac{\sqrt{\langle (\Delta L)^2 \rangle}}{\langle L \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0, \quad N \to \infty.$$

3.4.

i.

$$n = \sum_i \mu_i$$

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \mu_i \rangle$$

$$= N \langle \mu \rangle$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii. Όπως στην άσκηση 3.3

$$\begin{aligned}\left\langle (\Delta n)^2 \right\rangle &= N\left(\left\langle \mu^2 \right\rangle - \left\langle \mu \right\rangle^2\right) \\ &= N\left\langle (\Delta\mu)^2 \right\rangle\end{aligned}$$

iii.

$$\begin{aligned}\left\langle \mu \right\rangle &= p\cdot 1 + q\cdot 0 = p \\ \left\langle \mu^2 \right\rangle &= p\cdot 1^2 + q\cdot 0^2 = p \\ \left\langle (\Delta\mu)^2 \right\rangle &= \left\langle \mu^2 \right\rangle - \left\langle \mu \right\rangle^2 = p - p^2 = p(1-p)\end{aligned}$$

iv.

$$\begin{aligned}\left\langle n \right\rangle &= N\left\langle \mu \right\rangle = N\,p \\ \left\langle (\Delta n)^2 \right\rangle &= N\left\langle (\Delta\mu)^2 \right\rangle \\ \left\langle (\Delta n)^2 \right\rangle &= N\,p(1-p)\end{aligned}$$

3.5.

$$P_n = (1-x)x^n, \quad 0 \le x \le 1$$

Η μέση τιμή είναι

$$\begin{aligned}< n >= &\sum_m m P_m \\ &= x(1-x)\sum_m m\,x^{m-1} \\ &= x(1-x)\frac{d}{dx}\sum_m x^m\end{aligned}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$= x(1-x)\frac{d}{dx}\frac{1}{1-x}$$

$$= x(1-x)\frac{1}{(1-x)^2}$$

$$\Leftrightarrow < n >= \frac{x}{1-x}.$$

Η διασπορά είναι

$$< (\Delta n)^2 >=< n^2 > - < n >^2$$

όπου χρειάζεται και η μέση τιμή του τετραγώνου

$$< n^2 >= \sum_m m^2 P_m = \sum_m m^2 (1-x)x^m .$$

Ευκολότερα μπορεί να υπολογισθεί η διαφορά

$$< n^2 > - < n >= \sum_m (m^2 - m)P_m = \sum_m (m^2 - m)(1-x)x^m$$

$$= \sum_m m(m-1)(1-x)x^m$$

$$= x^2(1-x)\sum_m m(m-1)x^{m-2}$$

$$= x^2(1-x)\frac{d^2}{dx^2}\sum_m x^m$$

$$= x^2(1-x)\frac{d}{dx}\frac{1}{(1-x)^2}$$

$$= x^2(1-x)\frac{2}{(1-x)^3}$$

$$= \frac{2x^2}{(1-x)^2}$$

απ' όπου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$< n^2 >=< n > + \frac{2x^2}{(1-x)^2}$$

$$= \frac{x}{1-x} + \frac{2x^2}{(1-x)^2}$$

$$= \frac{x^2 + x}{(1-x)^2}$$

υπολογίζεται η διασπορά

$$< (\Delta n)^2 >= \frac{x^2 + x}{(1-x)^2} - \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

$$= \frac{x}{(1-x)^2} .$$

Επομένως, η σχετική τυπική απόκλιση είναι

$$\frac{\sqrt{< (\Delta n)^2 >}}{\langle n \rangle} = \frac{\frac{\sqrt{x}}{1-x}}{\frac{x}{1-x}} = \frac{1}{\sqrt{x}}$$

και επειδή

$$\frac{1}{\sqrt{x}} = \sqrt{1 + \frac{1-x}{x}} = \sqrt{1 + \frac{1}{\frac{x}{1-x}}} = \sqrt{1 + \frac{1}{\langle n \rangle}}$$

προκύπτει η σχέση

$$\frac{\sqrt{< (\Delta n)^2 >}}{\langle n \rangle} = \left(1 + \frac{1}{\langle n \rangle} \right)^{1/2} .$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.12.

Η πιθανότητα να πάει ένα μόριο στον όγκο V_m είναι $p=\frac{V_m}{V}$.

Επομένως, η ζητούμενη πιθανότητα δίνεται από την δυωνυμική κατανομή

$$P(m)=\binom{n}{m}\left(\frac{V_m}{V}\right)^m\left(1-\frac{V_m}{V}\right)^{n-m}.$$

Επειδή

$$\gamma=\frac{V_m}{V-V_m}\Leftrightarrow\frac{1}{\gamma}=\frac{V}{V_m}-1$$

$$\Leftrightarrow p=\frac{V_m}{V}=\frac{\gamma}{\gamma+1}$$

και

$$1-p=1-\frac{\gamma}{\gamma+1}=\frac{1}{1+\gamma}$$

η κατανομή γίνεται

$$P(m)=\binom{n}{m}\left(\frac{\gamma}{\gamma+1}\right)^m\left(\frac{1}{\gamma+1}\right)^{n-m}$$

$$=\binom{n}{m}\frac{\gamma^m}{(\gamma+1)^n}.$$

Στα όρια $n\to\infty$ και $V-V_m\to\infty$ έχουμε $p<<1$ ώστε η

$$P(m)=\frac{n!}{m!(n-m)!}p^m(1-p)^{n-m}$$

με την προσέγγιση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$(1-p)^{n-m} = \frac{(1-p)^n}{(1-p)^m} \approx (1-p)^n = \left(1-\frac{\lambda}{n}\right)^n \approx e^{-\lambda},\ n >> ,$$

$$\lambda \equiv \langle m \rangle = np$$

παίρνει την μορφή

$$P(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m e^{-\lambda}.$$

Αφού οι $n, n-m$ είναι πολύ μεγάλοι αριθμοί χρησιμοποιούμε τον τύπο του Stirling

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{n}\sqrt{2\pi}$$

ενώ στο όριο πολύ μικρού m ισχύουν οι προσεγγίσεις

$$e^{-\frac{m}{n}} \approx 1-\frac{m}{n} \text{ και } e^{-m} = \left(e^{-\frac{m}{n}}\right)^n \approx \left(1-\frac{m}{n}\right)^n, \sqrt{1-\frac{m}{n}} \approx 1,$$

ώστε

$$\frac{n!}{(n-m)!} = \frac{n^n e^{-n}\sqrt{n}}{(n-m)^{n-m} e^{-(n-m)}\sqrt{n-m}} n^{-m} n^{+m}$$

$$= \frac{n^m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)^{n-m} e^m \sqrt{1-\frac{m}{n}}}$$

$$\approx \frac{n^m}{\left(1-\frac{m}{n}\right)^n e^m}$$

$$\approx \frac{n^m}{e^{-m}e^m} = n^m.$$

Από τα παραπάνω στο όριο πολύ μικρού m η δυωνυμική καταλήγει στην διακριτή κατανομή Poisson

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P(m) = \frac{n^m}{m!} p^m e^{-\lambda}$$
$$= \frac{\lambda^m e^{-\lambda}}{m!}, m = 1,2,\cdots$$

με μέση τιμή $\langle m \rangle = \lambda = np$. Η Poisson είναι γνωστή και ως 'ο νόμος των σπάνιων γεγονότων' αφού ισχύει στο όριο πολύ μικρού m (η πιθανότητα μεγάλου m, δηλ. να βρίσκονται πολλά μόρια στον μικρό όγκο είναι πάρα πολύ μικρή).

3.13.

Από την κανονική κατανομή Gauss

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

μέσης τιμής μ και διασποράς σ^2 υπολογίζεται με αντικατάσταση στα ολοκληρώματα η αντίστοιχη πιθανότητα

$$P(a \le x \le b) = \int_a^b p(x)dx = \int_0^b p(x)dx - \int_0^a p(x)dx.$$

Με αλλαγή μεταβλητών έχουμε την ζητούμενη σχέση

$$P(a \le x \le b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^{\frac{b-\mu}{\sigma}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} d\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^{\frac{a-\mu}{\sigma}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} d\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)$$
$$= \Phi\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right)$$

αφού

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\Phi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^x e^{-\frac{t^2}{2}}dt,\ \Phi(2)\approx 0.477,\ \Phi(3)\approx 0.499,\ \text{κλπ.}$$

3.14.

Για N=100, η μέση τιμή του ολικού βάρους X από το θεώρημα κεντρικού ορίου είναι $\mu = N\mu_i = 6500tn$ και η διασπορά $\sigma^2 = N\sigma_i^2 = 8100tn^2$ απ' όπου η τυπική απόκλιση $\sigma = 90tn$. Επομένως, η ζητούμενη πιθανότητα να μην χρειασθεί η γεννήτρια υπολογίζεται εύκολα από τον τύπο της προηγούμενης άσκησης με $a = 0$ και b=6600

$$P(X\le 6600)=\Phi\left(\frac{6600-6500}{90}\right)-\Phi\left(\frac{-6500}{90}\right)$$
$$=\Phi(1.1)-\Phi(-7.2)\approx 0.35+0.5=0.85.$$

Για N=98 η μέση τιμή είναι $\mu = N\mu_i = 6370tn$ και η διασπορά $\sigma^2 = N\sigma_i^2 = 7938tn^2$ απ' όπου η τυπική απόκλιση είναι $\sigma \approx 89tn$.

$$P(X\le 6600)=\Phi\left(\frac{6600-6370}{89}\right)-\Phi\left(\frac{-6370}{89}\right)$$
$$=\Phi(2.6)-\Phi(-7.1)\approx 0.495+0.5=0.995.$$

Παρατηρούμε πως πιθανότητα να μην χρειαστεί η γεννήτρια στην δεύτερη περίπτωση είναι περίπου 100% (ακριβώς 99.5%, δεν θα χρειασθεί σχεδόν σίγουρα) που είναι μικρότερος ο αριθμός των βαγονιών, ενώ στην πρώτη περίπτωση που αριθμός των βαγονιών είναι μεγαλύτερος είναι περίπου 85%.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.16.

i. Αν η πιθανότητα επιβίωσης σε μια δοκιμή είναι $p = 5/6$ μετά από N επαναλήψεις γίνεται $P(N) = (5/6)^N$.

ii. Για να είναι επιτυχής η δοκιμή (ατυχής για τον παίκτη!) ακριβώς στην N οστη επανάληψη πρέπει να είναι ανεπιτυχής στις $N-1$ προηγούμενες (οι επαναλήψεις είναι ανεξάρτητες), άρα $P_N = \left(\frac{5}{6}\right)^{N-1}\frac{1}{6}$.

iii. Η μέση τιμή του αριθμού των επαναλήψεων πριν σκοτωθεί ο παίκτης είναι

$$\begin{aligned}\langle N\rangle &= \sum_{N=1}^{\infty} N P_N = \frac{1}{6}\sum_{N=1}^{\infty} N p^{N-1} \\ &= \frac{1}{6}\frac{d}{dp}\sum_{N=1}^{\infty} p^N \\ &= \frac{1}{6}\frac{d}{dp}\frac{1}{1-p} \\ &= \frac{1}{6}\frac{1}{(1-p)^2} \\ &= \frac{1}{6}\frac{1}{\left(1-\frac{5}{6}\right)^2} = 6\end{aligned}$$

Άρα, κατά μέσο όρο χρειάζονται $\langle N\rangle = 6$ επαναλήψεις στο παιγνίδι της ρωσικής ρουλέτας με εξάσφαιρο πιστόλι για να σκοτωθεί ο παίκτης.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

3.17.

Το πρόβλημα αυτό είναι γνωστό ως τυχαίες διαδρομές (random walks) και $\langle x(\tau)\rangle = \sum_{i=1}^{\tau}\langle x_i\rangle$ αφορά την κίνηση Brown όπου ένα μόριο κινείται με διαδοχικές κρούσεις με τα άλλα μόρια ενός αερίου. Στο μονοδιάστατο θεωρητικό πρόβλημα ο περιπατητής κάθε χρονική στιγμή κάνει ένα τυχαίο βήμα, είτε μπρος (προχωράει μία επιπλέον θέση $x_i = +1$) με πιθανότητα p ή πάει ένα βήμα πίσω (πηγαίνει στην προηγούμενη θέση $x_i = -1$) με πιθανότητα $1-p$. Μετά από τ βήματα (τ χρονικές επαναλήψεις) η θέση του περιπατητή δίνεται από το άθροισμα των τυχαίων μεταβλητών

$$x(\tau) = \sum_{i=1}^{\tau} x_i \,.$$

Επομένως, η μέση τιμή της θέσης είναι

$$\langle x(\tau)\rangle = \sum_{i=1}^{\tau}\langle x_i\rangle$$

και η διασπορά

$$\left\langle (\Delta x(\tau))^2 \right\rangle = \left\langle x(\tau)^2 \right\rangle - \langle x(\tau)\rangle^2 = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{\tau} x_i \right) \right\rangle^2 - \left\langle \sum_{i=1}^{\tau} x_i \right\rangle^2 .$$

Από τον ορισμό των τυχαίων μεταβλητών $x_i = \pm 1$ που ορίζουν τις κινήσεις του περιπατητή κάθε χρονική στιγμή έχουμε μέση τιμή

$$\langle x_i\rangle = p(+1) + (1-p)(-1)$$

αφού πάει στην επιπλέον θέση με πιθανότητα p ή στην προηγούμενη θέση με πιθανότητα $1-p$, μέση τιμή του τετραγώνου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\left\langle x_i^2 \right\rangle = p(+1)^2 + (1-p)(-1)^2$$

και διασπορά

$$\left\langle (\Delta x_i)^2 \right\rangle = \left\langle x_i^2 \right\rangle - \left\langle x_i \right\rangle^2 .$$

Όταν τα βήματα εμπρός ή πίσω είναι ισοπίθανα με $p=1-p=1/2$ η μέση τιμή είναι

$$\left\langle x_i \right\rangle = \frac{1}{2}(+1) + \frac{1}{2}(-1) = 0 \ ,$$

η μέση τιμή του τετραγώνου

$$\left\langle x_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2}(+1)^2 + \frac{1}{2}(-1)^2 = 1$$

και η διασπορά

$$\left\langle (\Delta x_i)^2 \right\rangle = 1.$$

Επομένως, μετά από τ βήματα η μέση τιμή της θέσης παραμένει

$$\left\langle x(\tau) \right\rangle = \sum_{i=1}^{\tau} \left\langle x_i \right\rangle = 0$$

ενώ όπως είδαμε και σε προηγούμενες ασκήσεις (αντί για τ είχαμε N) η μέση τιμή του τετραγώνου

$$\left\langle x(\tau)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{\tau} x_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{\tau} x_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j}^{\tau} x_i x_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{\tau} \left\langle x_i^2 \right\rangle + \tau(\tau - 1)\left\langle x_i \right\rangle^2 = \sum_{i=1}^{\tau} \left\langle x_i^2 \right\rangle$$

δίνει διασπορά

$$\left\langle (\Delta x(\tau))^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{\tau} \left\langle x_i^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{\tau} 1 = \tau \ .$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Παρατηρούμε πως ο περιπατητής μετά από χρόνο τ αν και κατά μέσο όρο παραμένει στην αρχική θέση αφού $\langle x(\tau)\rangle = 0$, η τυπική απόσταση που διανύει είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου

$$x_{rms} = \sqrt{\left\langle (\Delta x(\tau))^2 \right\rangle} = \sqrt{\tau}\,.$$

Επομένως, η στατιστική κίνηση του περιπατητή είναι αργότερη (με την ρίζα του χρόνου) σε σχέση με την ομαλή βαλλιστική κίνηση (που είναι ανάλογη του χρόνου). Η πρώτη είναι χαρακτηριστικό κλασικών τυχαίων συστημάτων που παρουσιάζουν διάχυση (όπως στο παράδειγμά μας ο περιπατητής) αντί της ομαλής κίνησης που συνήθως παρουσιάζουν τα κβαντικά συστήματα απουσία τυχαιότητας όπου $x \propto \tau$. Επίσης, στο πρόβλημα αυτό η πιθανότητα να κάνει ο περιπατητής έναν συγκεκριμένο αριθμό από θετικά και αρνητικά βήματα δίνεται από την δυωνυμική κατανομή. Όμως, για $\tau \to \infty$ η οριακή κατανομή πιθανότητας για την θέση του παρατηρητή θα είναι η Gauss (η δυωνυμική σε αυτό το όριο μεταπίπτει στην Gauss).

3.18.

Η εντροπία πληροφορίας για διακριτές κατανομές p_i ορίζεται

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

ενώ για συνεχείς κατανομές $p(x)$ ορίζεται

$$S = -\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \ln p(x) dx\,.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Για την συνεχή κανονική κατανομή μέσης τιμής μ και διασποράς σ^2 υπολογίζουμε:

$$S = -\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)\left[-\frac{1}{2}\ln(2\pi\sigma^2) - \frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx$$

που γράφεται ως το άθροισμα ολοκληρωμάτων Gauss (ΠΑΡ. Α)

$$S = \frac{\ln(2\pi\sigma^2)}{2\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dx + \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} dx$$

απ' όπου

$$S = \frac{\ln(2\pi\sigma^2)}{2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\left(\frac{x-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2\right)\left(\frac{x-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2 d\left(\frac{x-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)$$

η εντροπία πληροφορίας της κανονικής κατανομής Gauss είναι

$$S = \frac{1}{2}\ln(2\pi\sigma^2) + \frac{1}{2}.$$

Παρατηρούμε πως η S της κατανομής Gauss εξαρτάται μόνο από την διασπορά και όχι από την μέση τιμή. Στην επόμενη άσκηση θα δείξουμε πως η Gauss είναι η κατανομή που δίνει την μέγιστη δυνατή S από όλες τις κατανομές συγκεκριμένης διασποράς.

3.19.

Εδώ θα βρούμε την $p(x)$ δεδομένης διασποράς σ^2 που μεγιστοποιεί την εντροπία πληροφορίας

$$S = -\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\ln p(x)dx\,.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Με την μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange θα λάβουμε υπ' όψιν την συνθήκη κανονικοποίησης

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\,dx = 1$$

και μέσης τιμής

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, p(x)\,dx = \sigma^2 .$$

Πολλαπλασιάζουμε τις δύο συνθήκες με α και β αντίστοιχα (α,β είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange) και απαιτούμε τον μηδενισμό της

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[-\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\ln p(x)dx - \alpha\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\,dx - \beta\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x)\,dx \right] = 0 .$$

Από την παραπάνω

$$-\ln p(x) - 1 - \alpha - \beta x^2 = 0$$

με

$$p(x) = \exp(-1-\alpha)\exp\left(-\beta x^2\right).$$

Επανερχόμαστε στις δύο συνθήκες με την $p(x)$ που μόλις υπολογίσαμε που μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε τους πολλαπλασιαστές α και β. Από την δεύτερη συνθήκη για την διασπορά

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, p(x)\,dx = \sigma^2$$

$$\Leftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-1-\alpha)\exp\left(-\beta x^2\right)dx = \sigma^2$$

$$\Leftrightarrow \exp(-1-\alpha)\frac{\sqrt{\pi}}{2}\beta^{-\frac{3}{2}} = \sigma^2$$

και από την πρώτη συνθήκη για την κανονικοποίηση

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\,dx = 1$$

$$\Leftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-1-\alpha)\exp\left(-\beta x^2\right)dx = 1$$

$$\Leftrightarrow \exp(-1-\alpha)\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta}} = 1$$

$$\Leftrightarrow \exp(-1-\alpha) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}$$

προσδιορίζονται οι α, β

$$\frac{1}{2\beta} = \sigma^2 \Leftrightarrow \beta = \frac{1}{2\sigma^2}$$

και

$$\exp(-1-\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}.$$

Επομένως, η κατανομή δεδομένης διασποράς που μεγιστοποιεί την εντροπία πληροφορίας είναι η Gauss

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Άσκηση. Παραμαγνητισμός στο μικροκανονικό ensemble (κλειστό σύστημα): Να υπολογίσετε τις πιθανότητες n από N δίπολα μαγνητικής ροπής μ να είναι παράλληλα σε μαγνητικό πεδίο B.

Λύση.

Η εντροπία του κλειστού συστήματος N μαγνητικών διπόλων από τα οποία n είναι παράλληλα και $N-n$ αντιπαράλληλα σε μαγνητικό πεδίο B είναι

$$S_N(n) = k_B \ln g_N(n) = k_B \ln \binom{N}{n},$$

με τους συνδυασμούς (δυνατούς τρόπους επιλογής)

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

n αντικειμένων από N και με την βοήθεια του τύπου του Stirling $n! = n^n e^{-n}\sqrt{n}\sqrt{2\pi}$ έχουμε

$$S_N(n) = k_B\left[N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n)\right].$$

Από τον ορισμό της θερμοκρασίας του κλειστού συστήματος των διπόλων

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{\partial S}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial E}$$

με την ενέργεια $E=(N-2n)\mu B$

$$\frac{1}{T}=-\frac{1}{2\mu B}\frac{\partial S}{\partial n}=-\frac{k_B}{2\mu B}[-\ln n-1+\ln(N-n)+1].$$

Αν $n_\uparrow = n$ και $n_\downarrow = N-n$ είναι ο αριθμός των διπόλων που δείχνουν άνω και κάτω αντίστοιχα η παραπάνω σχέση γράφεται

$$\frac{1}{T}=\frac{k_B}{2\mu B}\ln\frac{n}{N-n}=\frac{k_B}{2\mu B}\ln\frac{n_\uparrow}{n_\downarrow}.$$

Από εδώ προκύπτουν οι λόγοι

$$\frac{n_\uparrow}{N}=\frac{e^{\frac{\mu B}{k_BT}}}{e^{\frac{\mu B}{k_BT}}+e^{-\frac{\mu B}{k_BT}}},\quad \frac{n_\downarrow}{N}=\frac{e^{-\frac{\mu B}{k_BT}}}{e^{\frac{\mu B}{k_BT}}+e^{-\frac{\mu B}{k_BT}}}$$

που προσδιορίζουν τις αντίστοιχες πιθανότητες

$$p_\uparrow=\frac{n_\uparrow}{N},\quad p_\downarrow=\frac{n_\downarrow}{N}.$$

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν στο κανονικό ensemble από την συνάρτηση επιμερισμού $Z=e^{\frac{\mu B}{k_BT}}+e^{-\frac{\mu B}{k_BT}}$. Επίσης, παρατηρούμε πως θετική $T>0$ έχουμε για $n_\uparrow > n_\downarrow$, άπειρη $T=\infty$ για $n_\uparrow = n_\downarrow$ και αρνητική $T<0$ για $n_\uparrow < n_\downarrow$. Παραμαγνήτης γίνεται κάθε μαγνήτης για αρκετά υψηλές θερμοκρασίες T (τα σπιν δεν αλληλεπιδρούν και η μαγνήτιση είναι μηδενική). Στις χαμηλές θερμοκρασίες συνήθως έχουμε αλλαγή φάσης από παραμαγνητισμό σε σιδηρομαγνητισμό (πεπερασμένη τιμή μαγνήτισης) ή αντισιδηρομαγνητισμό λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σπιν.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.5.

Μια μικροκατάσταση καθορίζεται από την συγκεκριμένη διευθέτηση προσανατολισμού του καθενός από τα N σπιν (ποια δείχνουν πάνω και ποια κάτω;) και ο αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι εκθετικά μεγάλος ίσος με 2^N. Μια μακροκατάσταση καθορίζεται μόνο από τον συνολικό αριθμό των πάνω και κάτω σπιν (πόσα δείχνουν πάνω και πόσα κάτω;) Χαρακτηρίζεται από την μισή διαφορά m ή την μαγνήτιση $M=2m\mu$ ή την ενέργεια $E=-2\mu B$ και ο αριθμός των μακροκαταστάσεων είναι ίσος με $N+1$.

Η εντροπία του κλειστού συστήματος N σπιν από τα οποία $N_+ = n$ δείχνουν άνω και $N_- = N - N_+$ κάτω σε μαγνητικό πεδίο B είναι

$$\begin{aligned} S_N &= k_B \ln g_N \\ &= k_B \ln \frac{N!}{N_+!N_-!} \\ &= k_B \left[\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!\right]. \end{aligned}$$

Από τις σχέσεις ορισμού $2m = N_+ - N_-$, $N = N_+ + N_-$ προκύπτει $N_+ = N/2 + m$, $N_- = N/2 - m$ και αν αντικαταστήσουμε τα παραγοντικά από τον τύπο του Stirling έχουμε συναρτήσει του m

$$\begin{aligned} S_N &= k_B \left[N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-\right] \\ &= k_B \left[N \ln N - \left(\frac{N}{2} + m\right) \ln\left(\frac{N}{2} + m\right) - \left(\frac{N}{2} - m\right) \ln\left(\frac{N}{2} - m\right)\right] \end{aligned}$$

ή συναρτήσει της ενέργειας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S_N = k_B\left[N\ln N-\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)\ln\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)-\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)\ln\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)\right].$$

Παρατηρείστε πως για $E\to 0$ (κατάσταση ισορροπίας) ο παραπάνω τύπος δίνει την αναμενόμενη εντροπία κλειστού συστήματος N σπιν $S_N = k_B \ln 2^N$.

Η θερμοκρασία

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}$$

γράφεται

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu B}\left[-\ln\left(\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}\right)-1+\ln\left(\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}\right)+1\right]$$

$$= \frac{k_B}{2\mu B}\ln\frac{\frac{N}{2}-\frac{E}{2\mu B}}{\frac{N}{2}+\frac{E}{2\mu B}}\quad .$$

Η συμπεριφορά για $E\to 0$ (κατάσταση ισορροπίας) καθορίζεται από την ασυμπτοτική σχέση (αναπτύσσουμε τον παρονομαστή και κρατάμε δυνάμεις του x μέχρι την γραμμική τάξη)

$$\lim_{x\to 0}\ln\frac{a-x}{a+x}=\lim_{x\to 0}\ln\frac{1-\frac{x}{a}}{1+\frac{x}{a}}\approx\ln\left(1-\frac{x}{a}\right)\left(1-\frac{x}{a}\right)\approx\ln\left(1-\frac{2x}{a}\right)\approx-\frac{2x}{a}.$$

Όταν $E\to 0$

$$\frac{1}{T}\approx\frac{k_B}{2\mu B}\left[-\frac{2E}{N\mu B}\right]$$

$$\Leftrightarrow T\approx -N\frac{(\mu B)^2}{k_B E}.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από την σχέση αυτή παρατηρούμε πως στην προσέγγιση προς την ισορροπία θετική ή αρνητική E δίνει αρνητική ή θετική T, αντίστοιχα.

4.6.

i.

$$\frac{M}{N\mu}=\frac{2m}{N}=\frac{2}{N}\left(-\frac{E}{2\mu B}\right)=-\frac{E}{N\mu B}$$

και στο όριο $E \to 0$ από την προηγούμενη άσκηση

$$E \approx -N\frac{(\mu B)^2}{k_B T}$$

και

$$\frac{M}{N\mu}\approx\frac{\mu B}{k_B T}.$$

ii. Η μαγνητική επιδεκτικότητα $\chi=\frac{M}{B}$ με ενέργεια

$E=-MB=-N\frac{(\mu B)^2}{k_B T}$ δίνει $M=N\frac{\mu^2 B}{k_B T}$ απ' όπου

$$\chi=N\frac{\mu^2}{k_B}\frac{1}{T}$$

ο γνωστός νόμος Curie του μαγνητισμού (στις υψηλές θερμοκρασίες η χ είναι αντιστρόφως ανάλογη της T).

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

iii. Η θερμοχωρητικότητα $C = \frac{dE}{dT}$ με ενέργεια

$E = -MB = -N\frac{(\mu B)^2}{k_B T}$ δίνει

$$C = N\frac{(\mu B)^2}{k_B}\frac{1}{T^2}$$

απ' όπου προκύπτει η αντίστροφη αναλογία με T^2.

4.7.

Από τις προηγούμενες ασκήσεις η εντροπία είναι

$$S_N = k_B[N\ln N - N_+\ln N_+ - N_-\ln N_-]$$

με $N_+ = n_\uparrow = \frac{N}{Z}\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ και $N_- = n_\downarrow = \frac{N}{Z}\exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ με Z την συνάρτηση επιμερισμού (Κεφ. 5). Παρατηρούμε πως η S εξαρτάται από τον λόγο $\frac{\mu B}{k_B T}$. Επομένως, σε μια ισεντροπική μεταβολή ισχύει η αναλογία

$$\frac{B_f}{T_f} = \frac{B_i}{T_i}.$$

Για $B_i = 20000\,Gauss$, $T_i = 1K$, $T_f = 0.002K$ υπολογίζουμε

$$B_f = T_f\frac{B_i}{T_i} = 40\ Gauss.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

4.8.

Αν είναι $a_i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ η ένδειξη του i ζαριού η

$$A = \frac{1}{N}\sum_i a_i$$

έχει μέση τιμή

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N}\sum_i \langle a_i \rangle = N\frac{1}{N}\langle a_i \rangle = \langle a_i \rangle$$

μέση τιμή του τετραγώνου

$$\langle A^2 \rangle = \frac{1}{N^2}\left[N\langle a_i^2 \rangle + N(N-1)\langle a_i \rangle^2\right] = \frac{\langle a_i^2 \rangle}{N} + \frac{(N-1)\langle a_i \rangle^2}{N}$$

και διασπορά

$$\begin{aligned}\langle (\Delta A)^2 \rangle &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \\ &= \frac{\langle a_i^2 \rangle}{N} + \frac{(N-1)\langle a_i \rangle^2}{N} - \langle a_i \rangle^2 \\ &= \frac{\langle a_i^2 \rangle}{N} - \frac{\langle a_i \rangle^2}{N} \\ &= \frac{1}{N}\langle (\Delta a_i)^2 \rangle .\end{aligned}$$

Επειδή οι ρίψεις είναι ισοπίθανες η κάθε μία με $p_i = \frac{1}{6}$ υπολογίζονται οι

μέσες τιμές του ενός ζαριού

$$\langle a_i \rangle = \frac{1+2+3+4+5+6}{6} = 3.5,\ \langle a_i \rangle^2 = 3.5^2 = 12.25$$

$$\langle a_i^2 \rangle = \frac{1^2+2^2+3^2+4^2+5^2+6^2}{6} = \frac{6(6+1)(12+1)}{6\cdot 6} = 15.17$$

και η διασπορά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\left\langle (\Delta a_i)^2 \right\rangle = 2.92 .$$

Άρα, για N ζάρια η διασπορά είναι

$$\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle = \frac{1}{N}\left\langle (\Delta a_i)^2 \right\rangle = \frac{2.92}{N}$$

και η σχετική τυπική απόκλιση

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle}}{\langle A \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}\frac{\sqrt{2.92}}{3.5} \approx \frac{0.5}{\sqrt{N}} \to 0, \quad N \to \infty.$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε από την

$$A = \sum_i x_i, \; x_i = \frac{a_i}{N} ,$$

$$\langle x_i \rangle = \frac{\langle a_i \rangle}{N}, \left\langle (\Delta x_i)^2 \right\rangle = \frac{\left\langle (\Delta a_i)^2 \right\rangle}{N^2}$$

με εφαρμογή του θεωρήματος κεντρικού ορίου

$$\langle A \rangle = N\langle x_i \rangle = \langle a_i \rangle, \left\langle (\Delta A)^2 \right\rangle = N\left\langle (\Delta x_i)^2 \right\rangle = N\frac{\left\langle (\Delta a_i)^2 \right\rangle}{N^2} = \frac{\left\langle (\Delta a_i)^2 \right\rangle}{N}.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Άσκηση.

Να αποδειχθεί η σχέση 'γέφυρας' μεταξύ θερμοδυναμικής και στατιστικής

$$F = -k_B T \ln Z .$$

Λύση.

Από τον ορισμό της ελεύθερης ενέργειας

$$F = E - T S$$

και της εντροπίας πληροφορίας

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n ,$$

με $p_n = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_n)$, $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$ στο κανονικό ensemble

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$S = -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \ln \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

$$= -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (-\beta E_n - \ln Z)$$

$$= k_B \beta \sum_n E_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} + k_B \ln Z \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

$$= \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \ln Z.$$

Επομένως, ικανοποιείται η εξίσωση

$$F = \langle E \rangle - T S = -k_B T \ln Z$$

με την στατιστική μέση ενέργεια $\langle E \rangle$ στην θέση της θερμοδυναμικής τιμής E.

Άσκηση. Αν σύστημα αποτελείται από δύο ανεξάρτητα υποσυστήματα να δειχθεί ότι η συνάρτηση επιμερισμού του είναι το γινόμενο των συναρτήσεων επιμερισμού για το κάθε υποσύστημα.

Λύση.

Τα δύο ανεξάρτητα υποσυστήματα για το συνολικό σύστημα δίνουν το άθροισμα των ιδιοτιμών

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}.$$

Άρα, η συνάρτηση επιμερισμού του συνολικού συστήματος εκφράζεται με το γινόμενο αφού

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$Z = \sum_{n_1}\sum_{n_2} \exp\left(-\beta E_{n_1 n_2}\right) = \sum_{n_1}\sum_{n_2} \exp\left(-\beta\left(E_{n_1} + E_{n_2}\right)\right)$$
$$= \sum_{n_1} \exp\left(-\beta E_{n_1}\right) \sum_{n_2} \exp\left(-\beta E_{n_2}\right)$$
$$= Z_1 Z_2 \ .$$

Η σχέση αυτή γενικεύεται για αυθαίρετο αριθμό ανεξάρτητων υποσυστημάτων.

Άσκηση. Να βρείτε με μεγιστοποίηση της εντροπίας την κατανομή των πιθανοτήτων p_n κατάληψης τριών καταστάσεων $n = 1,2,3$ από ένα σωμάτιο με αντίστοιχες τιμές ενέργειας $E_1 = 0, E_2 = 1, E_3 = 2$ και μέση τιμή ενέργειας $\langle E \rangle = 0.3$.

Λύση.

Θα μεγιστοποιήσουμε την εντροπία $S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$ με τις συνθήκες $\sum_n p_n = 1$ και $\sum_n E_n p_n = 0.3.$ Εισάγοντας τους πολλαπλασιαστές Lagrange α και β έχουμε

$$\frac{\partial}{\partial p_n}\left[-\sum_n p_n \ln p_n - \alpha \sum_n p_n - \beta \sum_n E_n p_n\right] = 0,$$

απ' όπου

$$-\ln p_n - 1 - \alpha - \beta E_n = 0$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

και $p_n = \exp(-1-\alpha-\beta E_n)$ όπως στο κανονικό ensemble με το $\exp(-1-\alpha)$ στον ρόλο της $\frac{1}{Z}$. Από την πρώτη συνθήκη (κανονικοποίηση)

$$\sum_n p_n = 1 \Leftrightarrow \sum_n \exp(-1-\alpha-\beta E_n) = 1 \Leftrightarrow \exp(-1-\alpha) = \frac{1}{\sum_n \exp(-\beta E_n)}$$

με αντικατάσταση στην δεύτερη συνθήκη (μέση ενέργεια)

$$\sum_n E_n p_n = 0.3 \Leftrightarrow \frac{\sum_n E_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} = 0.3$$

$$\Leftrightarrow 0\cdot\exp(-\beta\cdot 0)+1\cdot\exp(-\beta\cdot 1)+2\cdot\exp(-\beta\cdot 2)$$
$$= 0.3\left(\exp(-\beta\cdot 0)+\exp(-\beta\cdot 1)+\exp(-\beta\cdot 2)\right) \quad .$$

Η εξίσωση αυτή γράφεται

$$\exp(-\beta)+2\cdot\exp(-2\beta) = 0.3\left(1+\exp(-\beta)+\exp(-2\beta)\right)$$
$$\Leftrightarrow x+2x^2 = 0.3\left(1+x+x^2\right) \Leftrightarrow x = \exp(-\beta) = 0.265 \quad .$$

Επομένως, σε πλήρη αντιστοιχία με το κανονικό ensemble (με τον πολλαπλασιαστή β υπολογίσαμε ήδη την θερμοκρασία του λουτρού) έχουμε

$$\beta = 1.33,\ Z = 1+\exp(-\beta)+\exp(-2\beta) = 1.34$$

και

$$p_n = 0.75\cdot\exp(-1.33E_n).$$

Άσκηση. Να βρείτε την μέση τιμή του αποτελέσματος ρίψεων ενός 'τίμιου' ζαριού. Αν όμως είναι έτσι κατασκευασμένο ώστε η μέση τιμή

να είναι 4 αντί αυτής που υπολογίσατε ποια είναι η αντίστοιχη κατανομή των πιθανοτήτων p_n, $n = 1,2,3,4,5,6$;

Λύση.

Η μέση τιμή του αποτελέσματος ρίψεων για το 'τίμιο' ζάρι είναι

$$\langle n \rangle = \sum_n n\, p_n = 1\cdot\frac{1}{6} + 2\cdot\frac{1}{6} + 3\cdot\frac{1}{6} + 4\cdot\frac{1}{6} + 5\cdot\frac{1}{6} + 6\cdot\frac{1}{6} = 3.5.$$

Για να βρούμε την κατανομή πιθανοτήτων θα μεγιστοποιήσουμε την εντροπία $S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$ με τις συνθήκες $\sum_n p_n = 1$ και $\sum_n n p_n = 4$. Εισάγοντας του πολλαπλασιαστές Lagrange α και β έχουμε

$$\frac{\partial}{\partial p_n}\left[-\sum_n p_n \ln p_n - \alpha \sum_n p_n - \beta \sum_n n\, p_n \right] = 0,$$

απ' όπου

$$-\ln p_n - 1 - \alpha - \beta n = 0$$

και $p_n = \exp(-1-\alpha-\beta n)$. Από την πρώτη συνθήκη (κανονικοποίηση)

$$\sum_n p_n = 1 \Leftrightarrow \exp(-1-\alpha) = \frac{1}{\sum_n \exp(-\beta n)}$$

με αντικατάσταση στην δεύτερη συνθήκη (μέση τιμή)

$$\sum_n n p_n = 4 \Leftrightarrow \frac{\sum_n n \exp(-\beta n)}{\sum_n \exp(-\beta n)} = 4.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Από τις παραπάνω υπολογίζονται (οι πράξεις αφήνονται στον αναγνώστη) οι πολλαπλασιαστές α, β σε αντιστοιχία με την προηγούμενη άσκηση και επομένως η κατανομή πιθανοτήτων

$$p_n = \exp(-1-\alpha)\cdot\exp(-\beta n),\ n = 1,2,3,4,5,6.$$

Άσκηση. Αν οι επιτρεπτές τιμές της ενέργειας ενός σωματίου είναι $E_0 = 0, E_1 = 1$ να υπολογίσετε την κατανομή πιθανοτήτων p_n, $n = 0,1$ όταν η μέση ενέργεια $\langle E \rangle$ είναι γνωστή. Να εξετάσετε τις περιπτώσεις $\langle E \rangle$=0, 0.5, 1.0.

Λύση.

Από την μέση τιμή της ενέργειας

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n p_n = 0\cdot p_0 + 1\cdot p_1 = p_1.$$

προκύπτουν αμέσως οι πιθανότητες

$$p_0 = 1 - p_1 = 1 - \langle E \rangle,\ p_1 = \langle E \rangle.$$

Άρα

$$\langle E \rangle = 0 : p_0 = 1,\ p_1 = 0$$

$$\langle E \rangle = 0.5 : p_0 = \frac{1}{2} = p_1$$

$$\langle E \rangle = 1 : p_0 = 0,\ p_1 = 1.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άσκηση. Σύστημα αποτελείται από δύο σωμάτια όπου το καθένα μπορεί να έχει ενέργεια 0, ε, 2ε. Επιπλέον, η χαμηλότερη κατάσταση (0) είναι διπλά εκφυλισμένη ενώ το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία σε θερμοκρασία T. Να βρείτε την συνάρτηση επιμερισμού και την ενέργειά του.

Λύση.

Η συνάρτηση επιμερισμού ενός σωματίου είναι (δεν ξεχνάμε τον εκφυλισμό, το άθροισμα είναι τεσσάρων όρων)

$$z = \sum_n g_n \exp(-\beta \varepsilon_n) = 2 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}$$

ενώ του συστήματος των δύο σωματίων (προηγούμενη άσκηση)

$$\begin{aligned} Z = z^2 &= \left(2 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}\right)^2 \\ &= 4 + 4e^{-\beta\varepsilon} + 5e^{-2\beta\varepsilon} + 2e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}. \end{aligned}$$

Η μέση ενέργεια του συστήματος είναι

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{Z}\left(4\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} + 10\varepsilon e^{-2\beta\varepsilon} + 6\varepsilon e^{-3\beta\varepsilon} + 4\varepsilon e^{-4\beta\varepsilon}\right) \\ &= \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{Z}\left(4 + 10e^{-\beta\varepsilon} + 6e^{-2\beta\varepsilon} + 4e^{-3\beta\varepsilon}\right) \end{aligned}$$

Επίσης μπορείτε να σχεδιάσετε τις 3 ενεργειακές στάθμες του ενός σωματίου και να τι εποικίσετε με τα δύο σωμάτια (αφού δεν αλληλεπιδρούν). Οι δυνατοί τρόποι εποικισμού δίνουν συγκεκριμένες ολικές ενέργειες E των δύο σωματίων και επιτρέπουν κατευθείαν την κατασκευή της Z. Παρατηρούμε πως για T=0 $(\beta = \infty)$ Z=4 και $\langle E \rangle$=0

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

(τα σωμάτια καταρρέουν στην θεμελιώδη κατάσταση 0) ενώ για $T=\infty$ $(\beta = 0)$ Z=16 και $\langle E \rangle$=1.5ε (τα σωμάτια μοιράζονται στις δύο ανώτερες καταστάσεις, εδώ οι ε, 2ε).

Άσκηση. Σύστημα αποτελείται από N μη αλληλεπιδρώντα (ή ασθενώς αλληλεπιδρώντα) σωμάτια όπου το καθένα μπορεί να έχει ενέργεια -ε, 0, ε (χωρίς εκφυλισμό). Επιπλέον, το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με λουτρό θερμότητας θερμοκρασίας T. Να βρείτε την εντροπία για T=0, την μέγιστη δυνατή τιμή της, την ελάχιστη ενέργεια, την συνάρτηση επιμερισμού και την πλέον πιθανή ενέργεια του συστήματος.

Λύση.

1) Η εντροπία του συστήματος για T=0 είναι
$$S(T=0)=0\,.$$
2) Η μέγιστη εντροπία
$$S(T=\infty)=k_B \ln g_{\max}=k_B \ln 3^N = Nk_B \ln 3.$$
3) Η ελάχιστη δυνατή ενέργεια για T=0 (όλα τα σωμάτια πάνε στην χαμηλότερη στάθμη)
$$E_{\max}=-N\varepsilon.$$
4) Η συνάρτηση επιμερισμού
$$Z=z^N=\left(1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{+\beta\varepsilon}\right)^N.$$
5) Η πιο πιθανή ενέργεια του συστήματος για N>>1 συμπίπτει με την μέση ενέργεια

$$\langle E\rangle = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$
$$= N\langle \varepsilon\rangle$$
$$= N\varepsilon\frac{\left(-e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}\right)}{1+e^{\beta\varepsilon}+e^{-\beta\varepsilon}} = -2N\varepsilon\frac{\sinh(\beta\varepsilon)}{1+\cosh(\beta\varepsilon)}.$$

Άσκηση. Να αποδειχθεί η σχέση $\langle E^{\nu}\rangle = (-1)^{\nu}\frac{1}{Z}\frac{\partial^{\nu} Z}{\partial \beta^{\nu}}$.

Λύση.

Από τον ορισμό της μέσης τιμής

$$\langle E^{\nu}\rangle = \sum_{n} E_n^{\nu} p_n = \sum_{n} E_n^{\nu}\frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

παρατηρούμε πως

$$\sum_{n} E_n^{\nu}\, e^{-\beta E_n} = \frac{\partial^{\nu}}{\partial(-\beta)^{\nu}}\sum_{n} e^{-\beta E_n} = \frac{\partial^{\nu} Z}{\partial(-\beta)^{\nu}}.$$

Επομένως,

$$\langle E^{\nu}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{n} E_n^{\nu}\, e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^{\nu}}{\partial(-\beta)^{\nu}} = (-1)^{\nu}\frac{1}{Z}\frac{\partial^{\nu} Z}{\partial \beta^{\nu}}.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Άσκηση. Σύστημα αποτελείται από δύο σωμάτια που δεν αλληλεπιδρουν και το καθένα μπορεί να έχει ενέργεια −1, 0, 1. Να υπολογισθούν οι μέσες τιμές $\langle E\rangle, \langle E^2\rangle$ για την ενέργεια E του συστήματος.

Λύση.

Η συνάρτηση επιμερισμού ενός σωματίου είναι

$$z = 1 + e^{-\beta} + e^{\beta}$$

ενώ του συστήματος των δύο σωματίων

$$Z = z^2 = \left(2 + e^{-\beta} + e^{\beta}\right)^2.$$

Η μέση ενέργεια του συστήματος και η μέση τιμή του τετραγώνου της ενέργειας είναι

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\\ &= -2\frac{\left(1+e^{\beta}+e^{-\beta}\right)}{\left(1+e^{\beta}+e^{-\beta}\right)^2}\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)\\ &= -\frac{2\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)}{1+e^{\beta}+e^{-\beta}}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle E^2\rangle &= +\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\\ &= \frac{2}{z^2}\left[\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)^2 + \left(1+e^{\beta}-e^{-\beta}1\right)\left(e^{\beta}-e^{-\beta}\right)\right]\\ &= 2\frac{2e^{2\beta}+2e^{-2\beta}+e^{\beta}+e^{-\beta}}{\left(1+e^{\beta}+e^{-\beta}\right)^2}.\end{aligned}$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε από τις αντίστοιχες μέσες τιμές του καθενός σωματίου

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{1}{z}\frac{\partial z}{\partial \beta} = -\frac{e^{\beta} - e^{-\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}}$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = +\frac{1}{z}\frac{\partial^2 z}{\partial \beta^2} = \frac{e^{\beta} + e^{-\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}}$$

με

$$\langle E \rangle = \langle \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle + \langle \varepsilon_2 \rangle = 2\langle \varepsilon \rangle = -2\frac{e^{\beta} - e^{-\beta}}{1 + e^{\beta} + e^{-\beta}}$$

και

$$\langle E^2 \rangle = \langle (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2 \rangle = \langle \varepsilon_1^2 \rangle + \langle \varepsilon_2^2 \rangle + 2\langle \varepsilon_1 \varepsilon_2 \rangle$$
$$= 2\langle \varepsilon^2 \rangle + 2\langle \varepsilon^2 \rangle = 2\frac{2e^{2\beta} + 2e^{-2\beta} + e^{\beta} + e^{-\beta}}{\left(1 + e^{\beta} + e^{-\beta}\right)^2}.$$

Προφανώς, για το άθροισμα τυχαιών μεταβλητών ισχύει πάντοτε

$$\langle \varepsilon +_1 \varepsilon_2 \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle + \langle \varepsilon_2 \rangle$$

ενώ για το γινόμενο μόνον όταν αυτές είναι ανεξάρτητες ισχύει

$$\langle \varepsilon_1 \varepsilon_2 \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle \langle \varepsilon_2 \rangle .$$

5.10.

i.

$$\frac{\Delta S_1}{k_B} = \ln\frac{n!}{(n_1+1)!(n_2-1)!} - \ln\frac{n!}{n_1!n_2!}$$
$$= n\ln n - n - (n_1+1)\ln(n_1+1) + (n_1+1) - (n_2-1)\ln(n_2-1) + (n_2-1)$$
$$- n\ln n + n + n_1\ln n_1 - n_1 + n_2\ln n_2 - n_2$$
$$\approx -(n_1+1)\ln(n_1+1) - (n_2-1)\ln(n_2-1) + n_1\ln n_1 + n_2\ln n_2$$
$$= -\ln n_1 + \ln n_2$$

ώστε $\Delta S_1 \approx k_B \ln\frac{n_2}{n_1}$.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ii. $\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T} = \frac{\Delta E_2}{T} = -\frac{\Delta E_1}{T}$. Από τον υπολογισμό

$$\Delta E_1 = (n_1 + 1)\varepsilon_1 + (n_2 - 1)\varepsilon_2 - n_1\varepsilon_1 - n_2\varepsilon_2$$
$$= \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_2 = -\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T}.$$

iii. $\Delta S_1 = -\Delta S_2 = -\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{T} \Leftrightarrow k_B \ln\frac{n_2}{n_1} = -\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{T}$

και

$$\Leftrightarrow \frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T}\right).$$

5.11.

Από τον όγκο απειροστικού τμήματος διαφοράς πίεσης $-dP$ με διαφορά ύψους dh

$$-dP = \rho g\, dh$$

με την πυκνότητα $\rho = \frac{Nm}{V}$, m τη μάζα ενός μορίου και την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου $\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V}$

$$-dP = \frac{Pmg}{k_B T} dh$$

$$\Leftrightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{mg}{k_B T} dh$$

ώστε

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right).$$

Από την καταστατική εξίσωση $n = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T}$, $n_0 = \frac{N_0}{V} = \frac{P_0}{k_B T}$ η σχέση αυτή είναι ισοδύναμη με την

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right).$$

Παρατηρούμε πως τα μόρια κατανέμονται στις συνεχείς ενεργειακές στάθμες mgh σύμφωνα με το κανονικό ensemble θερμοκρασίας T.

5.12.

Η συνάρτηση επιμερισμού ενός σωματίου είναι

$$z = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$$

ενώ η πιθανότητα κατάληψής των δύο ενεργειακών σταθμών

$$p_0 = \frac{1}{Z} = \frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{1+e^{\beta\varepsilon}}$$

$$p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{1+e^{\beta\varepsilon}}.$$

Οι πιθανότητες στα όρια γίνονται

$$T \to 0: \; p_0 = 1, \quad p_\varepsilon = 0$$

$$T \to \infty: p_0 = \frac{1}{2}, \quad p_\varepsilon = \frac{1}{2}.$$

Από την συνάρτηση επιμερισμού N ανεξάρτητων σωματίων

$$Z = z^N = \left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)^N$$

και την εξίσωση 'γέφυρας'

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln z = -N k_B \ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)$$

υπολογίζεται η εντροπία του συστήματος

$$S = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = \frac{N\varepsilon}{T}\frac{1}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} + N k_B \ln\left(1 + e^{-\beta/k_B T}\right).$$

Στα όρια:
$$T \to 0 : S = 0$$
$$T \to \infty : S = N k_B \ln 2 = k_B \ln 2^N.$$

5.13.

Έχουμε συνάρτηση επιμερισμού

$$Z = 1 + \exp(-\beta\Delta)$$

μέση ενέργεια

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\Delta \exp(-\beta\Delta)}{1+\exp(-\beta\Delta)} = \frac{\Delta}{1+\exp(\beta\Delta)}$$

θερμοχωρητικότητα

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{-\Delta^2 \exp(\beta\Delta)}{(1+\exp(\beta\Delta))^2}.$$

Με τον ορισμό $x = \beta\Delta = \dfrac{\Delta}{k_B T}$ η θερμοχωρητικότητα γράφεται

$$C = k_B x^2 \frac{e^x}{\left(1+e^x\right)^2}.$$

Στα όρια είναι

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$T \to 0 (x \to \infty): \; C \approx k_B x^2 e^{-x} \to 0$$

$$T \to \infty (x \to 0): \; C \approx \frac{k_B}{4} x^2 \to 0.$$

5.14.

Προφανώς η ζητούμενη ποσότητα θα εκφρασθεί ως συνάρτηση της μέσης τιμής της ενέργειας $\langle E \rangle$ που για το ιδανικό αέριο είναι $\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$. Η διασπορά συναρτήσει της μέσης ενέργειας είναι

$$\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

και σε αντιστοιχία θα δείξουμε πως ισχύει

$$\left\langle (\Delta E)^3 \right\rangle = -\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \beta^3} = \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial \beta^2}.$$

Το πρώτο μέλος γράφεται

$$\begin{aligned} \left\langle (\Delta E)^3 \right\rangle &= \left\langle \left(E - \langle E \rangle \right)^3 \right\rangle \\ &= \left\langle E^3 - 3E^2 \langle E \rangle + 3E \langle E \rangle^2 - \langle E \rangle^3 \right\rangle \\ &= \left\langle E^3 \right\rangle - 3 \left\langle E^2 \right\rangle \langle E \rangle + 3 \langle E \rangle \langle E \rangle^2 - \langle E \rangle^3 \\ &= \left\langle E^3 \right\rangle - 3 \left\langle E^2 \right\rangle \langle E \rangle + 2 \langle E \rangle^3. \end{aligned}$$

Παρατηρούμε πως το δεύτερο μέλος

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\frac{\partial^3 \ln Z}{\partial \beta^3} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial \beta}\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\langle E\rangle^2 - \langle E^2\rangle\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 - \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\right)$$

$$= -\frac{2}{Z^3}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^3 + \frac{2}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} + \frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z}\frac{\partial^3 Z}{\partial \beta^3}$$

είναι ακριβώς ίσο με το πρώτο σύμφωνα με προηγούμενη άσκηση όπου δίνονται οι μέσες τιμές των δυνάμεων της ενέργειας συναρτήσει της Z.

Για την εφαρμογή στο ιδανικό αέριο παραγωγίζουμε δύο φορές την μέση ενέργεια

$$\langle E\rangle = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta}$$

ως προς β

$$\frac{\partial}{\partial \beta}\langle E\rangle = -\frac{3}{2}\frac{N}{\beta^2} \Rightarrow \quad \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\langle E\rangle = \frac{3N}{\beta^3}.$$

Άρα, η κυβική διασπορά στο ιδανικό αέριο είναι

$$\left\langle (\Delta E)^3 \right\rangle = 3N(k_BT)^3.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Άσκηση. Σύστημα δύο ενεργειακών σταθμών 0 και ε με αντίστοιχο εκφυλισμό της κάθε στάθμης 1 και g είναι σε θερμοκρασία T. Να υπολογισθεί το στατιστικό σφάλμα (τυπική απόκλιση) γύρω από την μέση τιμή της ενέργειας και να δειχθεί πως στο θερμοδυναμικό όριο ικανοποιείται η σχέση

$$k_B T >> \frac{\varepsilon}{\ln g}.$$

Λύση.

Από την συνάρτηση επιμερισμού στο κανονικό ensemble

$$Z = 1 + g\exp(-\beta\varepsilon)$$

η μέση ενέργεια είναι

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{g\varepsilon\exp(-\beta\varepsilon)}{1+g\exp(-\beta\varepsilon)} = \frac{g\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon)+g},$$

η μέση τιμή του τετραγώνου της ενέργειας

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{g\varepsilon^2\exp(-\beta\varepsilon)}{1+g\exp(-\beta\varepsilon)} = \frac{g\varepsilon^2}{\exp(\beta\varepsilon)+g},$$

η διασπορά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

$$\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle = \left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2 = \frac{g\varepsilon^2 \exp(\beta\varepsilon)}{(\exp(\beta\varepsilon)+g)^2}$$

και η σχετική τυπική απόκλιση

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle}}{\left\langle E \right\rangle} = \frac{\sqrt{g\varepsilon^2 \exp(\beta\varepsilon)}}{g\varepsilon} = \frac{\exp\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)}{\sqrt{g}}.$$

Στο θερμοδυναμικό όριο $\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle}}{\left\langle E \right\rangle} << 1$ επομένως

$$\frac{\exp\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)}{\sqrt{g}} << 1 \Leftrightarrow \frac{\beta\varepsilon}{2} - \frac{\ln g}{2} << \ln 1 = 0$$

$$\Leftrightarrow \beta\varepsilon << \ln g \Leftrightarrow \frac{\varepsilon}{k_B T} << \ln g$$

$$\Leftrightarrow k_B T >> \frac{\varepsilon}{\ln g}.$$

6.2. Το μοντέλο Debye στις δύο διαστάσεις:

Η μέση ενέργεια δίνεται από το ολοκλήρωμα

$$\left\langle E \right\rangle = \int_0^{\omega_{\max}} \left\langle \varepsilon(\omega) \right\rangle \rho(\omega) d\omega$$

με

$$\varepsilon\langle\omega\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

την μέση ενέργεια ενός αρμονικού ταλαντωτή κυκλικής συχνότητας ω σε θερμοκρασία T. Ο πρώτος όρος είναι η ενέργεια μηδενικού σημείου ενώ ο δεύτερος όρος εξαρτάται από την T. Με την αντικατάσταση $\omega_{max} = \omega_D$

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{2} \rho(\omega) d\omega + \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \rho(\omega) d\omega = E_0 + \Delta E(T)$$

η θερμοχωρητικότητα γράφεται

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \Delta E(T)}{\partial T}$$

και με την διδιάστατη πυκνότητα καταστάσεων επιφάνειας εμβαδού S

$$\rho(\omega) = \frac{S}{\pi \upsilon^2} \omega$$

έχουμε

$$C = \frac{S}{\pi \upsilon^2} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^2}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega = \frac{S}{\pi \upsilon^2} \int_0^{\omega_D} \hbar\omega^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right) d\omega .$$

Επειδή

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right) = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right) = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{(-\hbar\omega \exp(\beta\hbar\omega))}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2}$$

η θερμοχωρητικότητα γίνεται

$$C = \frac{S k_B}{\pi \upsilon^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\beta^2 \hbar^2 \omega^3 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} d\omega$$

και με την αντικατάσταση $x = \beta\hbar\omega$

$$C = \frac{S k_B^3}{\pi \upsilon^2 \hbar^2} T^2 \int_0^{x_D} \frac{x^3 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx .$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Σε χαμηλές θερμοκρασίες $\beta \to \infty$ και $x \to \infty$ ενώ

$$\frac{x^3 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} \to \frac{x^3 e^x}{\left(e^x\right)^2} = x^3 e^{-x} \to 0.$$

Επομένως, μπορούμε να πάρουμε ως άνω όριο στο ολοκλήρωμα το άπειρο (οι μεγάλες τιμές του x δεν θα συνεισφέρουν). Η προσεγγιστική τιμή του ολοκληρώματος είναι

$$\int_0^\infty \frac{x^3 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx = -\int_0^\infty x^3 d\left(\frac{1}{e^x - 1}\right) = \frac{x^3}{e^x - 1}\Bigg|_0^\infty + 3\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx \approx 3 \times 2.4 = 7.2.$$

Παρατηρούμε πως η θερμοχωρητικότητα λόγω των ταλαντώσεων είναι ανάλογη της δεύτερης δύναμης της θερμοκρασίας στις δύο διαστάσεις, δηλαδή

$$C \approx 7.2 \frac{Sk_B^3}{\pi \upsilon^2 \hbar^2} T^2 \text{ για } T \to 0.$$

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

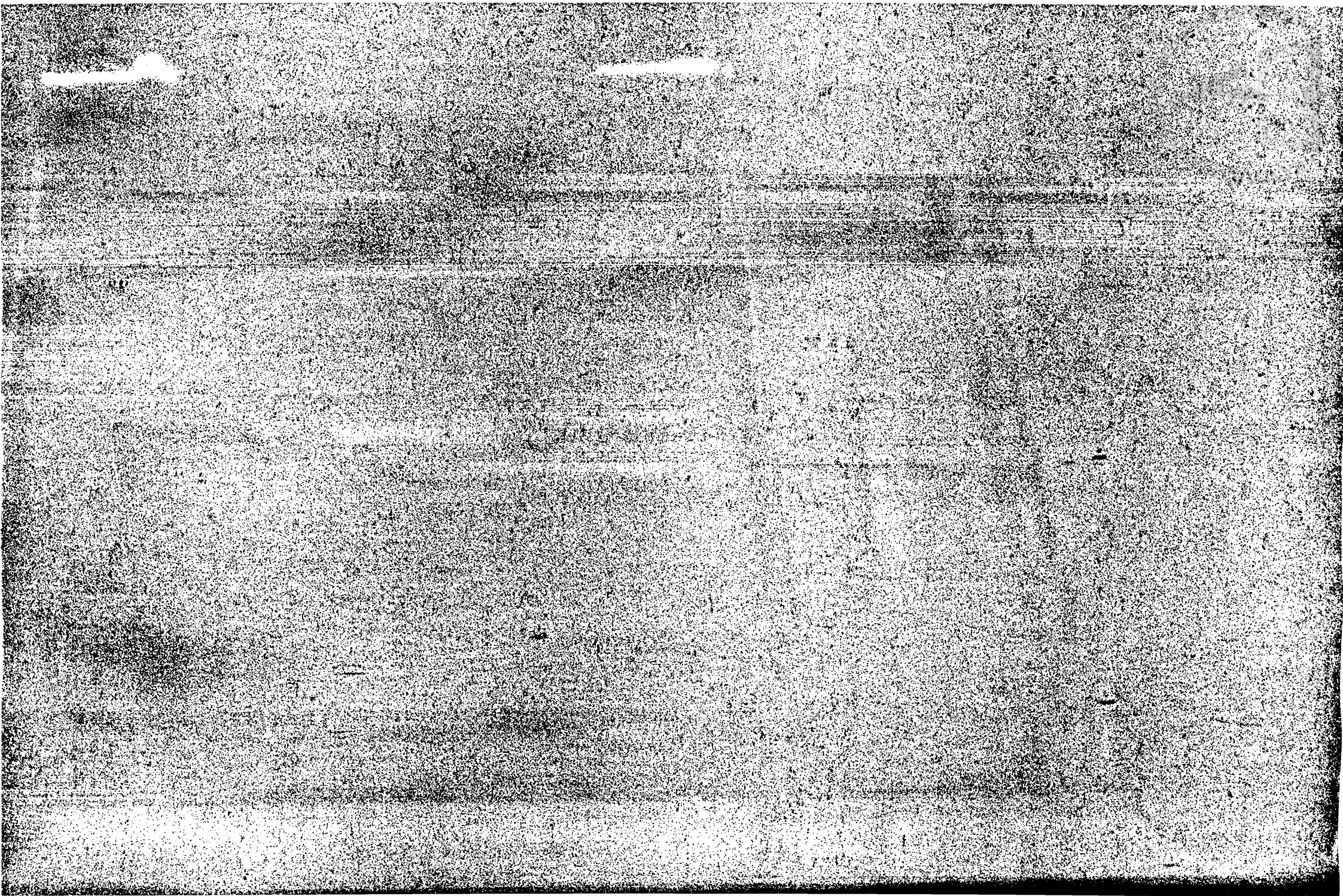
Copyright: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η λήψη φωτοαντίγραφων από το βιβλίο χωρίς τη γραπτή άδεια του Τμήματος Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και του συγγραφέα.

Διατίθεται και στο Βιβλιοπωλείο του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Πανεπιστημιούπολη – Δουρούτη, Ιωάννινα - Τηλ. (0651) 97122.

ΔΙΑΝΕΜΕΤΑΙ ΔΩΡΕΑΝ στους φοιτητές.

Γραφικές Τέχνες
ΘΕΟΔΩΡΙΔΗ
ΓΑΡΙΒΑΛΔΗ 19, 45221 ΙΩΑΝΝΙΝΑ - ΤΗΛ. 26510 77358

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ