(2009 2.1)

A02

· Mixing 2 gases, different initial temperatures T_1, T_2; N_1, N_2; V_1, V_2. Evaluate change in entropy upon mixing when (i) gases are identical (ii) distinct gases. Show that (ii) case is larger and explain.

Solution (Huang 6.6 – Gibbs Paradox)

We have shown in class that entropy of ideal gas

$$S(E,V) = Nk \ln\left[V \left(\frac{4\pi m}{3h^2}\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk$$

using $u = \frac{3}{2}kT$

$$S_0 = \frac{3k}{2}\left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2}\right)$$

we have

$$S = Nk \ln\left(V u^{3/2}\right) + N S_0$$

Therefore when we mix 2 different gases we have

$$S = S_1 + S_2 \rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_i = S_i^{\text{after}} - S_i^{\text{before}} = N_i k \left(\ln\left(V u^{3/2}\right) - \ln\left(V_i u_i^{3/2}\right)\right)$$

$$= N_i k \ln\left(\frac{V}{V_i}\left(\frac{T}{T_i}\right)^{3/2}\right)$$

$$\frac{\Delta S}{k} = N_1 \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\left(\frac{T}{T_1}\right)^{3/2}\right) + N_2 \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}\left(\frac{T}{T_2}\right)^{3/2}\right) > 0$$

$\left(T = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2}\right)$ according to $E_1 = \frac{3}{2}N_1 k T_1$ $E_2 = \frac{3}{2}N_2 k T_2$

$E = E_1 + E_2 = \frac{3}{2}(N_1+N_2)kT = \frac{3}{2}N_1 k T_1 + \frac{3}{2}N_2 k T_2$

What happens when $T_1 = T_2$, and gases are the same?

assume $V_1 = V_2 = \frac{V}{2}$, $T_1 = T_2 = T$, $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$

we get

$$\Delta S^{\text{identical}} = \frac{N}{2} \ln\left(\frac{V}{V/2}\right) + \frac{N}{2} \ln\left(\frac{V}{V/2}\right) = N \ln 2 > 0$$

Problem! This is the Gibbs paradox.

Since we can imagine any gas as a series of smaller gases mixing then we have $S \to \infty$.

Gibbs' solution:

We assume particles are indistinguishable therefore we have over-counted the states $\Sigma(E)$ by a factor of $N!$ This means we must

$$S \to S - \ln(N!) \approx S - N \ln N + N$$

$$\frac{S_i}{k} = N_i \ln\left(\frac{V_i}{N_i} u_i^{3/2}\right) \quad \text{giving}$$

$$\frac{S_{\text{before}}}{k} = N_1 \ln\left(\frac{V_1}{N_1} u_1^{3/2}\right) + N_1 s_0 + N_2 \ln\left(\frac{V_2}{N_2} u_2^{3/2}\right) + N_2 s_0$$

$$\frac{S_{\text{after}}}{k} = (N_1 + N_2) \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} U^{3/2}\right) + (N_1 + N_2) s_0$$

$\frac{\Delta S}{k} =$ for different gases we have $N_1 \ln\left(\frac{V}{V_1}\frac{N_1}{N}\left(\frac{T}{T_1}\right)^{3/2}\right) + N_2 \ln\left(\frac{V}{V_2}\frac{N_2}{N}\left(\frac{T}{T_2}\right)^{3/2}\right)$

but now for $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$, $V_1 = V_2 = \frac{V}{2}$, $T_1 = T_2 = T$ we have

$$\frac{\Delta S}{k} = \frac{N}{2} \ln\left(2 \cdot \frac{1}{2}\right) + \frac{N}{2} \ln\left(2 \cdot \frac{1}{2}\right) = N \ln(1) \equiv 0$$

(2008 1.1) (2009 2.2)

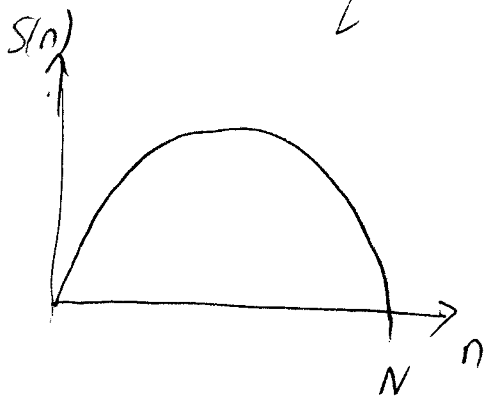
A04 (Pathria 3.10) Negative temperatures

a)

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}$$

$$S(n) = k_B \ln\Omega = k_B\left[N\ln N - N - n\ln n + n - (N-n)\ln(N-n) + (N-n)\right]$$

ציור



b) בדרך הקלה:

most probable $n \Leftrightarrow$ maximal entropy

$$\rightarrow \frac{\partial S}{\partial n} = 0$$

$$\rightarrow \cancel{-1} - \ln n + \cancel{1} + \ln(N-n) = 0$$

$$\ln\left(\frac{N-n}{n}\right) = 0 \rightarrow \frac{N-n}{n} = 1 \rightarrow n = \frac{N}{2}$$

בדרך הכללית:

$$\langle n\rangle = \sum_{n=0}^{N} P(n)\cdot n$$

הפונקציה היוצרת

$$f(x) = \sum_n P(n)\,x^n$$

אבל $P(n) = \frac{\Omega(n)}{2^N}$ בהגדרה, ולכן

$$= \frac{1}{2^N}\cdot\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{(N-n)!\,n!}\cdot x^n\cdot 1^{N-n} = \frac{1}{2^N}\cdot(x+1)^N$$

ועכשיו

$$\left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_{x=1} = \left.\sum_n n\,P(n)\,x^{n-1}\right|_{x=1} = \sum_n n\,P(n) = \langle n\rangle$$

$$= \left.\frac{1}{2^N}\cdot N\cdot(x+1)^{N-1}\right|_{x=1} = \frac{2^{N-1}}{2^N}N = \frac{N}{2}$$

ב(ג

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial g}{\partial x}\right)\Big|_{x=1} = \frac{\partial g}{\partial x}\Big|_{x=1} + x\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\Big|_{x=1}$$

$$= \langle n\rangle + \sum_n n(n-1)P(n)x^{n-1}\Big|_{x=1}$$

$$= \langle n\rangle + \langle n^2\rangle - \langle n\rangle = \langle n^2\rangle$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N}{2^N}\cdot(x+1)^{N-1}\cdot x\right)\Big|_{x=1} = \frac{N}{2^N}\left[(N-1)(x+1)^{N-2}\cdot x + (x+1)^{N-1}\right]$$

$$= \frac{N}{2^N}\left[(N-1)\cdot 2^{N-2} + 2^{N-1}\right] = \frac{N(N-1)}{4} + \frac{N}{2}$$

$$\langle n^2\rangle = \frac{N(N+1)}{4} \rightarrow \boxed{\langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2 = \frac{N}{4}}$$

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{d}{dt}(S_1+S_2) &= \frac{dE_1}{dt}\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) \\ &= \frac{dE_1}{dt}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0\end{aligned}} \;\star$$

עבור $T_2<0$ $T_1>0$ נקבל $\frac{dE_1}{dt}>0$ החום זורם מהשלילי לחיובי.

ד) האנרגיה

$$E(n) = \mu H\big(\underbrace{n}_{\text{למעלה}} - (\underbrace{N-n}_{\text{למטה}})\big)$$

$$\frac{\partial E}{\partial n} = 2\mu H \Leftarrow E(n) = \mu H(2n-N)$$

הטמפרטורה

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n}\cdot\frac{\partial n}{\partial E}$$

$$= k_B \ln\left(\frac{N-n}{n}\right)\cdot\frac{1}{2\mu H}$$

נשים לב שעבור $n > \frac{N}{2}$ נקבל $\ln\left[\frac{<\frac{N}{2}}{>\frac{N}{2}}\right] = \ln(<1) < 0$

ניתן לראות זה מהציור של ג.

זהו מצב של היפוך אוכלוסיה. הטמפרטורה שלילית. זהו מצב שנוצר

כאשר אנו רק משנים האנרגיה של המערכת חיצונית מלמעלה [אחרת פונקציית החלוקה

והסתברויות לא מוגדרות]. זה לא אפשרי במערכות שבהן ישנה אנרגיה קינטית ב-∞.

כאשר שתי מערכות β_1, β_2 מחוברות, החום זורם מה-β הקטן לגדול. זה תופס

גם כאשר $\beta<0$ ההוכחה זהה. $\star$ ראה $(\star)$

(2009 2.3)

$\boxed{A15}$ N atoms, N_i impurites of spin s

a) no magnetic field : $S^{imp}_{B=0} = k_B N_i \ln(2s+1) + const$

strong field : $S^{imp}_{B\to\infty} = 0$

$\Delta S^{imp} = -k_B N_i \ln(2s+1)$

b)

- סך השינוי באנטרופיה של המגנטים חיובי : $\Delta S^{imp} = +k_B N_i \ln(2s+1)$

כיצד משתנה האנטרופיה של האטומים ?

$dU^{atom} = -PdV + TdS^{atom}$

$dS^{atom} = \dfrac{dU^{atom}}{T}$ (at $V, N = const$)

תמיד חיובי סדור יציבות

כנדרש

$$\Delta S^{atom} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T}\underbrace{\left(\frac{\partial U^{atom}}{\partial T}\right)_{V,N}} dT < 0 \rightarrow \boxed{T_f < T_i}$$

הדרישה $\Delta S^{atom} < 0$ כי $\Delta S^{imp} > 0$

וסה"כ $\Delta S = \Delta S^{imp} + \Delta S^{atom} = 0$

c) $$\Delta S^{atom} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T}\,\overbrace{3Nk_B}\, dT = 3Nk_B \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \Delta S^{imp} = -N_i k_B \ln(2s+1)$$

$$\rightarrow \frac{T_f}{T_i} = (2s+1)^{-\frac{N_i}{3N}}$$

Microcanonical A23 (HW 2009 2.4)

a) $$\Sigma = \int_{H(p_i,q_i)\leq E} d^{3N}p_i\, d^{3N}q_i = \int d^{3N}p_i\, d^{3N}q_i\, \Theta(E-\mathcal{H})$$

נפריד דרגת חופש אחת $\{q_i,p_i\}$ ונבצע עליה rescale

$$\Sigma(\lambda) = \int \Theta(E-\mathcal{H}(\lambda))\, d^{3N-3}_{p}\, d^{3N-3}_{q}\, d^3p_i\, d^3q_i$$

$$= \int \Theta(E-\mathcal{H}_{i\neq j}-\mathcal{H}_i(\lambda))\, d^{3N-3}_{p}\, d^{3N-3}_{q}\, d^3p_i\, d^3q_i$$

$$\tilde{q}_i = \lambda q_i \quad \tilde{p}_i = \frac{p_i}{\lambda} \qquad \text{נגד}\ \theta$$

$$dp_i\, dq_i = d\tilde{q}_i\, d\tilde{p}_i$$

$$\mathcal{H}_i(p_i,q_i,\lambda) = \mathcal{H}_i(\tilde{p}_i,\tilde{q}_i) \qquad \text{וכך}$$

$$= \Sigma$$

ע״י החלפת המשתנים ל-$\mathcal{H}_\lambda$ ושינוי האינטגרציה.

b) $$\frac{\partial\Sigma}{\partial\lambda} = 0$$

מכאן

$$= \frac{\partial}{\partial\lambda}\int \Theta(E-\mathcal{H})\,\mathcal{D}\Omega \qquad \text{"}(d^{3N-3}p\, d^{3N-3}q\, d^3p_i\, d^3q_i)$$

$$= \int \mathcal{D}\Omega\cdot\delta(E-\mathcal{H})\cdot\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\lambda} = \int\mathcal{D}\Omega\,\delta(E-\mathcal{H})\frac{\partial\mathcal{H}_i}{\partial\lambda}$$

זהו ממוצע מיקרוקנוני: סופרים את כל המצבים על $\mathcal{H}=E$ וכל אחד "ממושקל" $\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\lambda}$

$$= \left\langle\frac{\partial\mathcal{H}_i}{\partial\lambda}\right\rangle = \left\langle\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\frac{p_i^2}{2m\lambda^2}+V(\lambda q_i)\right)\right\rangle\Bigg|_{\lambda=1} = 0$$

$$= \left\langle -\frac{p_i^2}{m} + \frac{\partial V}{\partial q_i}q_i\right\rangle = 0$$

$$\rightarrow \boxed{\left\langle\frac{\partial V}{\partial q_i}q_i\right\rangle = \left\langle\frac{p_i^2}{m}\right\rangle}$$

c) Classically, we choose $x_i = p_i = x_j$

$$\left\langle p_i \cdot \frac{p_i}{m} \right\rangle = k_B T$$

if we choose $x_i = q_i = x_j$

$$\left\langle q_i \cdot \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T = \left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle$$

מש"ל

d) Now, we have

$$\mathcal{H}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial \lambda q_i}, \lambda q_i\right)\psi_n(q_i) = E_n \psi_n(q_i)$$

(נעלם משער העשרונים $i\neq j$)

ונגדיר $\tilde{q}_i = \lambda q_i$, $\tilde{p}_i = \frac{p_i}{\lambda}$ לקבל

$$\mathcal{H}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial \tilde{q}_i}, \tilde{q}_i\right)\psi_n\left(\frac{\tilde{q}_i}{\lambda}\right) = E_n \psi_n\left(\frac{\tilde{q}_i}{\lambda}\right)$$

או אותם ערכים עצמיים! משמע שאין יותר תלות ב-λ:

$$\Sigma = \mathrm{tr}\left[\Theta(E-\hat{\mathcal{H}})\right] = \sum_n \langle n_\lambda | \Theta(E-\hat{\mathcal{H}}) | n_\lambda \rangle$$
$$= \sum_n \Theta(\langle n_\lambda | \mathcal{H} | n_\lambda \rangle - E) = \sum_n \Theta(E_n - E)$$

ולכן זה קבוע

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial \lambda} = 0 = \mathrm{Tr}\left[\delta(E-\hat{\mathcal{H}}) \cdot \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \lambda}\right]$$
$$= \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \lambda} \right\rangle \qquad (*)$$

ולא מכאן כמו סעיף (ב) ע"י גזירה מפורשת של $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$.

* באופן כללי, $|n\rangle = |n(\lambda)\rangle$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}\langle n|\mathcal{H}|n\rangle = \langle n|\mathcal{H}\left(\frac{\partial}{\partial \lambda}|n\rangle\right) + \frac{\partial \langle n|}{\partial \lambda}\mathcal{H}|n\rangle + \langle n|\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}|n\rangle$$
$$= E_n \frac{\partial}{\partial \lambda}\langle n|n\rangle + \langle n|\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}|n\rangle = \langle n|\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}|n\rangle$$

"Feynman Hellman theorem"