
NATUURKUNDE 4

Statistische mechanica: Entropie

Die Energie der Welt ist Konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Rudolf Clausius (1822-1888)

In onze maatschappij wordt geen energie verspild maar entropie gecreërd.

Kernbegrippen

$$\frac{d S}{d t} \geq 0$$

entropie

irreversibel proces

kans, waarschijnlijkheid

macrotoestand

microtoestand

orde, wanorde

tweede hoofdwet

Inleiding

Om ons heen zien we een veelheid van geordende structuren:

- de vlakken van een kristal;
- sterren geordend in melkwegstelsels in het heelal ;
- de ordening van organismen in levende wezens, etc, etc

Natuurwetenschap is een zoektocht naar de oorzaak van orde en regelmaat, en een poging die orde vast te leggen in natuurwetten en symmetrieprincipes. Toch is er een natuurwet die zegt dat alle fysische systemen, inclusief het heelal, streven naar een toestand van totale wanorde. Deze wet, die bekend staat, als de "Tweede hoofdwet van de Thermodynamica", beschrijft onze dagelijkse ervaring dat fysische, chemische en biologische processen slechts in één richting verlopen: koffie koelt af; mensen en dieren worden wel ouder maar nooit jonger. In dit hoofdstuk zullen we uitleggen hoe de tweede hoofdwet begrepen kan worden als het streven van fysische systemen naar thermisch evenwicht.

Het centrale begrip is *entropie*; van het griekse $\tau \rho \omicron \pi \eta$, hetgeen transformatie of verandering betekent. Boven het weense graf van Ludwig Boltzmann (1844-1906) staat de inscriptie (zie figuur)

$$S = k \log W \quad (1)$$

In deze formule is S de entropie en staat W voor het aantal mogelijke toestanden van een systeem. Deze eenvoudige formule symboliseert één van de belangrijkste principes van de natuurkunde, namelijk dat een veel-deeltjes-systeem zal streven naar de meest waarschijnlijke toestand, die tevens de meest wanordelijke toestand is.

historische noot: Overigens is deze formule nooit zo opgeschreven door Boltzmann, maar door Max Planck in 1900. Hij gebruikte deze formule als basis voor de afleiding van zijn beroemde stralingswet voor fotonen. In zijn afleiding wordt tegelijk met de constante h ook de Boltzmann constante k_B ingevoerd.

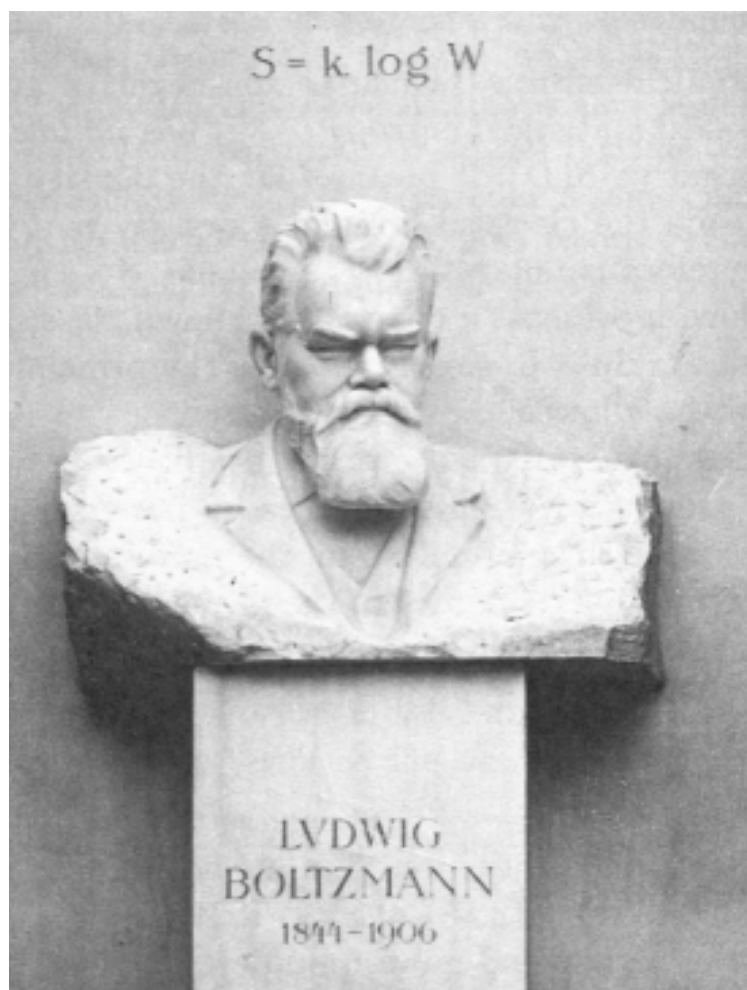


Figure 1

▼ Thermodynamica

In de *thermodynamica*, ook wel warmteleer geheten, bestudeert men het gedrag van gassen, vloeistoffen, en vaste stoffen onder veranderingen van macroscopische parameters zoals druk, temperatuur, dichtheid, magnetisch veld e.d. In het bijzonder worden energieprocessen bestudeerd. Voor toepassingen is het belangrijkste energieproces de omzetting van thermische energie in andere vormen van energie.

De thermodynamica gebaseerd op twee wetten:

- Eerste hoofdwet; in essentie de universele wet van energiebehoud.
- Tweede hoofdwet; deze bevat de uitspraak dat thermische energie nooit geheel omgezet kan worden in arbeid.

De tweede hoofdwet is ontdekt in de 19e eeuw door de uitvinders van stoommachines en andere werktuigen voor omzetting van warmte in arbeid. Rond 1854 gaven Rudolf Clausius en William Thomson, de latere lord Kelvin, de tweede hoofdwet een definitieve formulering.

▼ Statistische mechanica

Het atoom-model van de materie begon algemeen ingang te vinden aan het einde van de 19e eeuw. Toen begon ook duidelijk te worden dat de tweede hoofdwet begrepen kan worden als een fundamentele eigenschap van systemen die uit zeer veel deeltjes (atomen, moleculen, etc) bestaan. Dit inzicht danken we aan Ludwig Boltzmann die, door combinatie van mechanica met kansrekening, een waarschijnlijkheidsinterpretatie aan de tweede hoofdwet van de thermodynamica wist te geven. Hieruit heeft zich de *statistische mechanica* ontwikkeld. Dit vakgebied stelt zich ten doel de eigenschappen van gassen en vloeistoffen te verklaren uit de eigenschappen en wisselwerking van moleculen en atomen. De grondleggers hiervan zijn de al genoemde Ludwig Boltzmann (1844-1906), en verder James Clark Maxwell (1831-1879) en J. Willard Gibbs (1839-1903).

Theorie

▼ Tweede hoofdwet

▼ Eerste formulering

Er zijn verschillende equivalente formuleringen van de tweede hoofdwet. In de meest eenvoudige vorm is deze wet niets anders dan een verwoording van het ervaringsfeit dat warmte altijd gaat van hogere naar lagere temperatuur, en nooit omgekeerd. Een formulering van de tweede hoofdwet is daarom:

- Het is onmogelijk een proces te bedenken dat als enige resultaat heeft dat warmte van kouder naar een warmer lichaam wordt gebracht.

▼ Tweede formulering

Voor technische toepassingen is een andere formulering van de tweede hoofdwet belangrijk:

- In ieder proces waarin thermische energie wordt omgezet in arbeid moet ook altijd een warmteverlies optreden.

Deze formulering geeft aan dat er nooit een 100% efficiënte omzetting van thermische energie in arbeid kan plaatsvinden. Als dit wel het geval zou zijn dan zou er een machine bedacht kunnen worden die zonder verlies warmte kan onttrekken aan een koud lichaam en dit weer toevoeren aan een warmer lichaam, bevoorbeeld als stralingsenergie. Maar dit is in strijd met de wet dat warmte niet van koud naar warm kan gaan.

In irreversibele processen blijft energie behouden. Het enige wat de tweede hoofdwet zegt is dat thermische energie anders is dan kinetische of potentiële energie. Kinetische energie of potentiële energie kunnen volledig omgezet worden in arbeid. Voor thermische energie is dit niet het geval. Als energie is omgezet in thermische energie (b.v. door frictie), dan is het onmogelijk alle arbeid weer terug te winnen zonder nieuwe energie te gebruiken. In deze zin is thermische energie minder bruikbaar dan andere vormen van energie.

Men kan zeggen dat in de maatschappij geen energie wordt verspild (want energie is een behouden grootte) maar entropie wordt gecreëerd. Daarmee bedoelt men dat veel nuttige energie wordt omgezet in nutteloze warmte.

▼ Derde formulering

Thermische energie is niets anders dan bewegingsenergie van atomen. Als de temperatuur hoog is bewegen de atomen sneller dan bij lage temperatuur en warmte stroomt van warm naar koud omdat door botsingen tussen de atomen de snelheden uitmiddelen. De microscopische toestand wordt daardoor minder geordend en de entropie neemt toe. Dit is een derde manier om de tweede hoofdwet te formuleren (Rudolf Clausius 1865):

- Voor een geïsoleerd systeem bestaat een functie S , de *entropie*, die monotoon toeneemt totdat de entropie een maximum bereikt voor de toestand van thermisch evenwicht

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (2)$$

▼ Irreversibel proces

Een proces waarbij de entropie toeneemt heet *irreversibel*. In de natuur zijn er talloze processen die slechts in een enkele richting verlopen; koffie wordt koud; room in de koffie kan niet meer door roeren afgescheiden worden; mensen worden oud en niet jong etc. Al deze processen hebben een tijdrichting die niet omgekeerd kan worden; zulke processen heten daarom irreversibel of onomkeerbaar. In irreversibele (onomkeerbare) processen neemt de entropie toe.

▼ Entropie

▼ Thermodynamische entropie

In de thermodynamica wordt de *entropie* gedefinieerd als toegevoerde warmte gedeeld door de temperatuur

$$S = \frac{Q}{T} \quad (3)$$

Door te delen door de temperatuur wordt de entropie een maat voor wanorde. Immers een hoge temperatuur betekent meer wanordelijke beweging. Als we bij hoge temperatuur warmte toevoeren dan is het effect veel kleiner dan als de temperatuur nog laag is.

- de grootte Q/T is een goede maat voor de mate van wanorde.

Stel dat in een thermodynamische proces een systeem een zekere hoeveelheid warmte ΔQ opneemt. Dan is de entropieverandering:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (4)$$

Anderzijds weten we uit energiebehoud (eerste hoofdwet) dat de energie verandert volgens

$$\Delta E = \Delta Q - P \Delta V \quad (5)$$

Hieruit volgt het verband

$$T \Delta S = \Delta E + P \Delta V \quad (6)$$

Men noemt dit verband de *Gibbs relatie* voor de entropie. Het is een van de centrale formules van de thermodynamica.

▼ Micro- en macrotoestand

Als we een gas of een vloeistof beschouwen als een collectie van moleculen dan wordt de microtoestand van het systeem vastgelegd door alle plaatsen en snelheden van de moleculen te specificeren.

- *microtoestand*: volledige specificatie van de toestand van alle atomen in een systeem volgens de mechanica.

Voor 10^{23} atomen is deze lijst echter onhandelbaar groot. Bovendien zijn we veeleer geïnteresseerd in een macrotoestand van het systeem.

- *macrotoestand*: een klasse van microtoestanden van het systeem die correspondeert met een bepaalde macroscopische eigenschap.

Bijvoorbeeld een macrotoestand kan zijn de verzameling van alle microtoestanden die corresponderen met een bepaalde waarde van de temperatuur of de druk of beide.

Het aantal microtoestanden dat met een gegeven macrotoestand correspondeert zal in het algemeen enorm groot zijn.

- Volgens Boltzmann is de macrotoestand met het grootste aantal microtoestanden het meest waarschijnlijk.

▼ Boltzmann entropie

Ludwig Boltzmann heeft als eerste het verband gegeven tussen moleculaire wanorde en entropie. De belangrijke begrippen zijn microtoestand en macrotoestand.

De definitie van entropie volgens Boltzmann berust op twee veronderstellingen:

1. Zonder een bewijs van het tegendeel, zijn alle microtoestanden van een fysisch systeem even waarschijnlijk. Dit is het *postulaat van de a priori gelijke waarschijnlijkheid*.
2. De waarschijnlijkheid een bepaalde macrotoestand te vinden is evenredig met het aantal corresponderende microtoestanden.

Het was Boltzmann's geniale gedachte om het aantal microtoestanden te gebruiken als de maat voor orde in een macrotoestand. Als een toestand sterk geordend is dan zullen er weinig corresponderende microtoestanden zijn. Zijn definitie voor de entropie van een macrotoestand is dus het aantal corresponderende microtoestanden, of liever de logaritme daarvan:

$$S = k \log W \quad (7)$$

met W het aantal microtoestanden en k een te kiezen constante.

▽ Statistische entropie

De statistische entropie is een nadere uitwerking van de Boltzmann entropie. Veronderstel dat we een gas beschouwen in een volume V bestaande uit twee even grote compartimenten. Het aantal manieren waarop het totaal aantal deeltjes N verdeeld kan worden in twee groepen N_1 en N_2 wordt gegeven door de binomiaal formule

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (8)$$

Dit is het aantal microtoestanden dat correspondeert met de macrotoestand waarbij er N_1 deeltjes in het eerste compartiment en N_2 deeltjes in het tweede compartiment zitten.

- De Boltzmann entropie is

$$S = k \log W \quad (9)$$

Met de Stirling benadering werken we dit uit tot

$$\log W = N \log N - \sum_{i=1}^2 N_i \log N_i \quad (10)$$

We halen een factor N buiten haakjes en definiëren de fractie

$$f_i = \frac{N_i}{N} \quad (11)$$

Daarmee krijgen we voor de entropie de formule

$$S = -k N \sum_i f_i \log f_i \quad (12)$$

Dit is de *statistische entropie*. De afleiding kan direct gegeneraliseerd worden voor een verdeling in een willekeurig aantal compartimenten.

- De constante k is hierdoor niet vastgelegd, maar wordt in de thermodynamica gekozen als de *Boltzmann constante*. Dit is geen willekeurige keuze. De Boltzmann constante is klein in eenheden J/K en ongeveer gelijk aan het omgekeerde van het getal van Avogadro. De factor $k_B N$ is daardoor van de orde 1.

Eigenschappen

De statistische entropie heeft een aantal eigenschappen die de betekenis van S als maat voor wanorde onderstrepen:

- de entropie is nul als een bepaalde fractie $f_i = 1$, en de andere nul. Alle moleculen zijn dan gelokaliseerd in compartiment i .
- de entropie is maximaal als alle f_i dezelfde waarde hebben. De verdeling is dan zo uniform mogelijk.
- de entropie is additief in de zin dat voor twee onafhankelijke waarschijnlijkheidsverdelingen de corresponderende entropieën worden opgeteld.
- Deze eigenschappen zijn geheel onafhankelijk van de soort verdeling $\{f_i\}$. De statistische entropie kan betrekking hebben op moleculen in een gas of de uitkomsten van het roulettespel, of ieder kansprobleem.

▼ Informatie entropie

De statistische definitie van entropie wordt ook gebruikt in de communicatietheorie als maat voor de opgeslagen informatie. In de informatietheorie neemt men meestal $k = 1$ en de logaritme op basis 2. Dit definieert de eenheid van informatie, "bit" of "binary digit" geheten. Voor deze keuze wordt de hoeveelheid informatie

$$H = - \sum_i f_i \log f_i \quad (13)$$

van een boodschap geschreven in binaire code, 0 of 1, bestaande uit N statistisch onafhankelijke karakters, gelijk aan N bits, omdat er 2^N even waarschijnlijke verschillende boodschappen verzonden kunnen worden. Immers

$$f_i = \frac{1}{2^N}, \quad \sum_i f_i = 1. \quad (14)$$

De statistische entropie en de informatie entropie verschillen een factor $k \log(2)$ die als volgt geïnterpreteerd kan worden: als de waarschijnlijkheidsverdeling zo verandert dat de informatie-entropie H afneemt met een bit, dan neemt de entropie S af met $k_B \log(2)$ J/K.

- Dus het verminderen van de informatie-entropie, ofwel het vergaren van informatie, kost het systeem minimaal een hoeveelheid $k_B T \log(2)$ aan energie in de vorm van warmte. Bijvoorbeeld, een berekening uitgevoerd door een computer zal minimaal deze energie kosten per bit gewonnen informatie.

▼ Waarschijnlijkheidsbegrippen

▼ Kans en waarschijnlijkheid

De begrippen kans en waarschijnlijkheid, die vaak door elkaar heen gebruikt worden, zijn zogenaamde primitieve begrippen, zoals de begrippen "punt" en "lijn". D.w.z. dat de definitie van deze begrippen volgt uit de manier waarop ze gebruikt worden in de theorie. We volstaan daarom met een globale omschrijving:

- *waarschijnlijkheid of kans* is een maat voor de zekerheid die we hebben dat een bepaalde gebeurtenis zal plaatsvinden. Dit drukken we uit in een getal p tussen nul en één: $0 \leq p \leq 1$.

Eigenschappen

- Volstreekte zekerheid correspondeert met de waarde $p = 1$.
- Toeval is een gebeurtenis die volstrekt niet te voorspellen is. Als we van mening zijn dat een zeker aantal gebeurtenissen op toeval berusten geven we deze gebeurtenissen ieder een gelijke kanswaarde die gelijk is aan $1/(\# \text{ gebeurtenissen})$.
- De kans op twee gebeurtenissen die niet gecorreleerd zijn, wordt verkregen door de individuele kansen met elkaar te vermenigvuldigen.

▼ Binomiaal formule

Beschouw N gebeurtenissen die statistisch onafhankelijk zijn. Veronderstel verder dat ieder van deze gebeurtenissen plaats vindt met waarschijnlijkheid p ; b.v. de kans om met een dobbelsteen zes te gooien. De kans dat de gebeurtenis niet plaats vindt is dus $q = 1 - p$. Wat is dan de kans $P(n)$ op n van deze gebeurtenissen in de reeks van N gebeurtenissen?

Het antwoord wordt gegeven door de binomiaal formule

$$P(N_1, N_2) = \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right) (p^{N_1} q^{N_2}) \quad (15)$$

met $N_1 = n$ en $N_2 = N - n$. De binomiaal formule is algemeen geldig voor gebeurtenissen die statistisch onafhankelijk zijn.

Het bewijs volgt de volgende redenering:

- Het aantal manieren waarop we N objecten kunnen verdelen in twee groepen N_1 en N_2 wordt gegeven door de formule

$$\binom{N}{N_1} := \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (16)$$

Merk op dat deze uitdrukking symmetrisch is in N_1 en N_2 .

- De kans op een reeks waarin de gebeurtenis N_1 keer plaatsvindt en N_2 keer niet plaatsvindt is:

$$P = p^{N_1} q^{N_2} \quad (17)$$

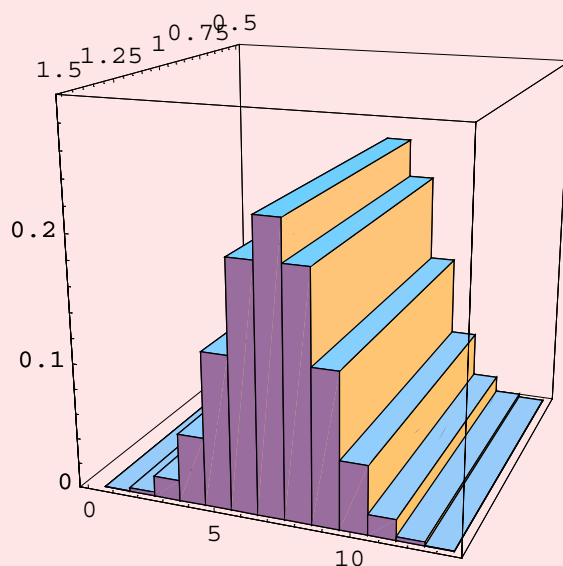
Als we de twee laatste formules met elkaar vermenigvuldigen krijgen we de binomiaal formule.

In de figuur hebben we de binomiaal formule uitgezet voor $N = 16$ en $p = q = 1/2$. Het is onmiddellijk duidelijk dat de waarde $N_1 = N_2$ de meest waarschijnlijke toestand is

```
Remove["Global`*"]
Needs["Statistics`DiscreteDistributions`"]
Needs["Graphics`Graphics3D`"]

data = Table[PDF[BinomialDistribution[12, 1/2], n], {n, 0, 12}];

BarChart3D[{data}, PlotRange -> {0, 0.3},
  ViewPoint -> {3.026, 1.158, 0.975}]
```



▽ Stirling Formule

Het aantal manieren waarop N voorwerpen gerangschikt kunnen worden, wordt gegeven door:

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (N-1) \cdot N \quad (18)$$

(spreek uit: *N-faculteit*). Voor de logaritmie krijgen we de som

$$\log N! = \sum_{i=1}^N \log i \quad (19)$$

Als N groot is kan deze som benaderd worden door de integraal

$$\int_1^N \log x \, dx = N \log N - N + 1 \quad (20)$$

- Een betere approximatie die nauwkeurig is tot op 1% voor waarden $N > 10$, is de *Stirling formule*

$$\log N! = N \log N - N + \frac{1}{2} \log(2\pi N) \quad (21)$$

- Voor grote waarden van N kunnen we volstaan met de eenvoudige formule

$$\log N! = N \log N - N \quad (22)$$

die vaak de *Stirling benadering* wordt genoemd.

Testvragen

▽ 1. Getal van Avogadro

Stel we doen de volgende berekening om te zien hoe groot het getal van Avogadro is. Maak een schatting van de kans dat de lucht die in één ademdeug wordt binnengehaald (1 liter) minstens één molecuul bevat uit de laatste ademdeug van Julius Caesar. Neem aan dat deze laatste adem uniform over de atmosfeer verdeeld is geraakt. Is die kans

☐ zeer groot

☐ klein

☐ verwaarloosbaar

▽ 2. Entropie planetenstelsel

De beweging van de planeten om de zon genereert entropie.

☐ ja

☐ nee☐ hangt er vanaf

▽ 3. Entropie aarde

Het oppervlak van de zon zendt zonlicht naar de aarde waar licht wordt geabsorbeerd door het aardoppervlak. Neemt de entropie hierdoor toe?

☐ ja☐ nee☐ hangt ervan af

▽ 4. Entropie kamer

Als je een kamer opruimt, vermindert dit de wanorde. Is dit in tegenspraak met de tweede hoofdwet?

☐ ja☐ nee☐ niet van toepassing. Ik ruim mijn kamer nooit op.

▽ 5. Tweede hoofdwet

Zeewater bevat een immense hoeveelheid watermoleculen met kinetische energie. Kunnen we deze energie aan de zee onttrekken?

☐ ja, maar niet voor 100%☐ nee☐ daarvoor moet nog een mechanisme bedacht worden

▽ 6. Diffusie

We brengen een druppel inkt in een glas water. Is wat daarna gebeurt

- ☐ een irreversibel proces
- ☐ een reversibel proces
- ☐ een thermisch proces

▼ 7. Wrijving

Een blok hout glijdt over een parketvloer en komt langzaam tot stilstand. Is dit proces

- ☐ omkeerbaar
- ☐ onomkeerbaar
- ☐ mechanisch

▼ 8. Expansie

Een vat bestaat uit twee compartimenten. Eén compartiment is gevuld met een gas; het andere is leeg. De scheidingswand wordt weggenomen en na enige tijd wordt een nieuwe evenwichtstoestand bereikt. Zijn de druk en de energie t.ov. de begintoestand respectievelijk

- ☐ groter, groter
- ☐ gelijk, kleiner
- ☐ kleiner, kleiner

Mathematica

▼ Packages

De volgende packages heb je nodig:

```
<< VisualDSolve`  
<< Graphics`Colors`  
<< DiscreteMath`Combinatorica`
```

▼ Commando's

▼ Series

Functies kunnen in machtreeksen worden ontwikkeld met behulp van **Series**.

Series heeft twee argumenten nodig: de functie die ontwikkeld moet worden en een lijst met daarin achtereenvolgens de variabele, het punt waarom heen de reeks ontwikkeld moet worden en de orde van de ontwikkeling.

Stel we willen de functie $f(x) = \sin(x)$ ontwikkelen naar x rondom $x = 0$ t/m de 5-de orde. We typen dan het volgende:

```
Series[Sin[x], {x, 0, 5}]
```

$$x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120} + O[x]^6$$

De term $O[x]^6$ (grote O van x) geeft aan dat de grootste term van de "rest" van de orde x^6 is.

▼ Normal

Met **Normal** raak je de "grote O term" uit een machtreeksontwikkeling (zie Series) kwijt.

```
Series[Sin[x], {x, 0, 5}]
```

$$x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120} + O[x]^6$$

```
Normal[%]
```

$$x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120}$$

▼ Binomial

Binomial[n,m] geeft je de binomiale coëfficiënt van $\binom{n}{m}$ (of in woorden: n boven m).

▼ FoldList

FoldList[f, x, {a, b, c}] maakt de lijst:

$\{x, f[x, a], f[f[x, a], b], f[f[f[x, a], b], c]\}$. Hierbij is **f** een functie.

Om een cumulatieve som van een reeks getallen te maken:

```
lijst = {0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9};
```

```
FoldList[Plus, 0, lijst]
```

```
{0, 0, 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36, 45}
```

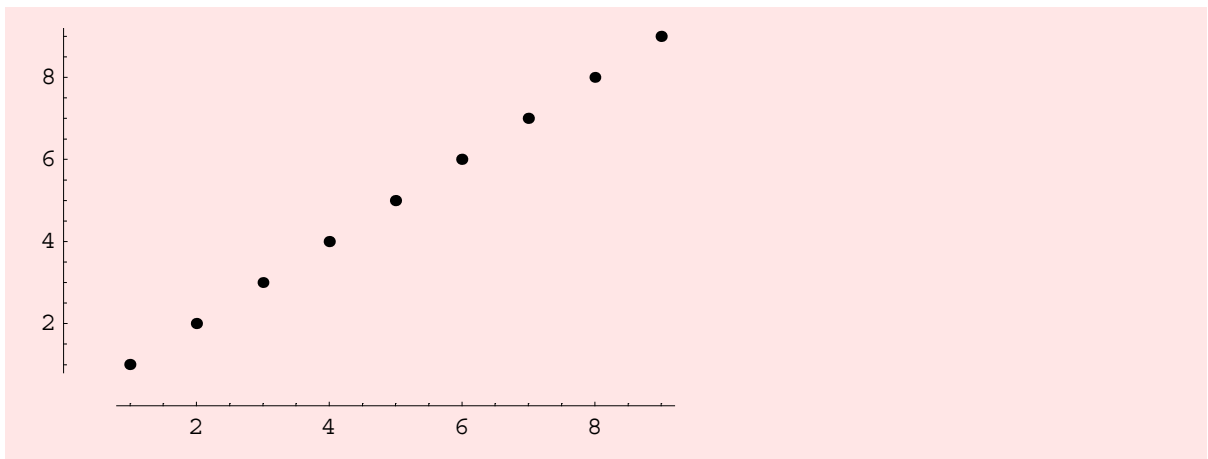
▼ ListPlot

Met **ListPlot** kun je een lijst gegevens plotten.

In het volgende geval wordt voor de x-coördinaten 1, 2, 3 enz. gebruikt:

```
lijst = {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9};
```

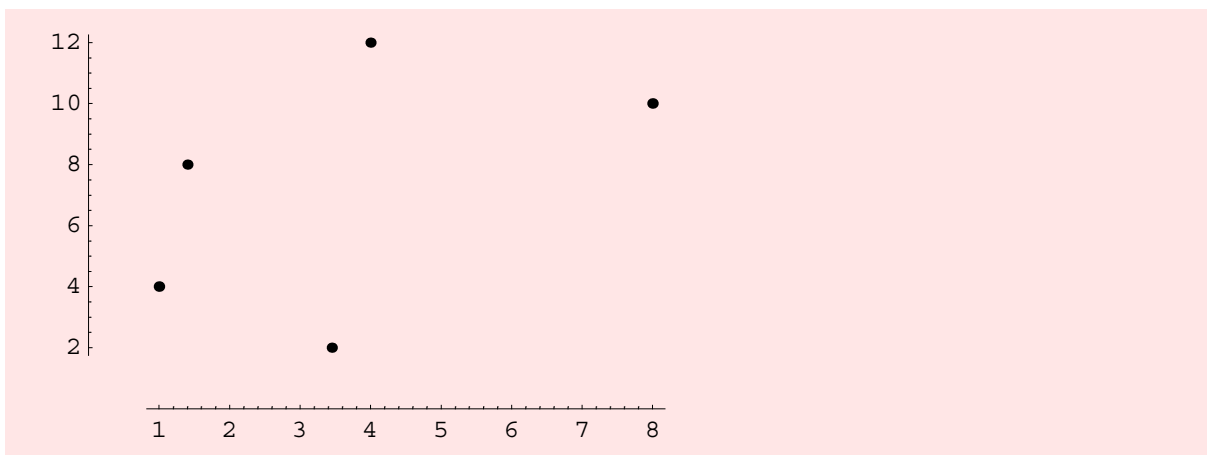
```
ListPlot[lijst, PlotStyle -> PointSize[0.02], AxesOrigin -> {0, 0}];
```



In het volgende geval worden x- en y-coördinaten geplot:

```
lijst2 = {{1, 4}, {1.4, 8}, {3.45, 2}, {4, 12}, {8, 10}};
```

```
ListPlot[lijst2, PlotStyle -> PointSize[0.02], AxesOrigin -> {0, 0}];
```



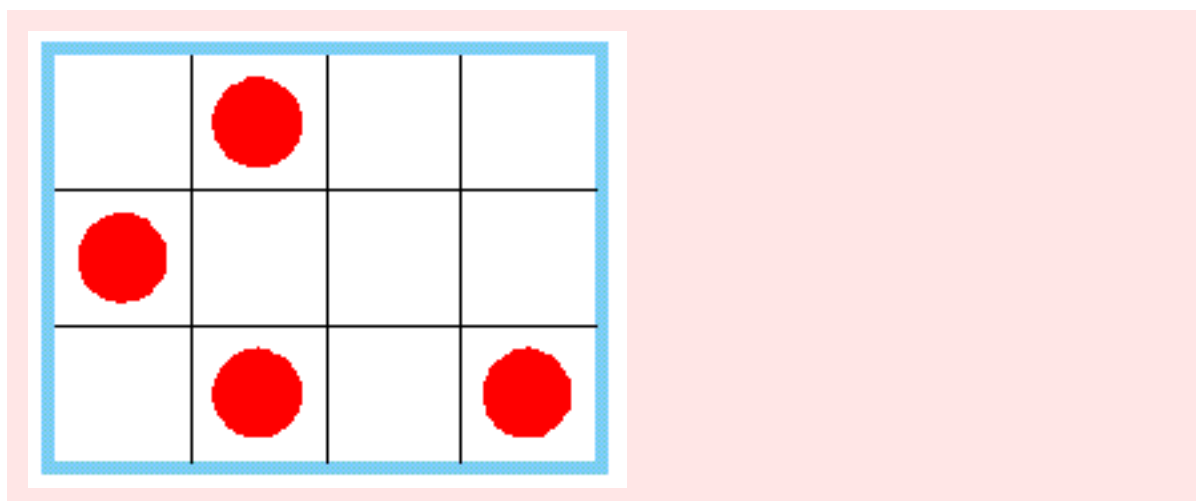
Voorbeeld

▼ Microtoestanden van een ideaal gas

In dit voorbeeld gaan we het begrip *microtoestand* nader beschouwen. We bekijken een simpel model voor een gas in een vat. We denken ons een doos die is onderverdeeld in M vakken, en we vullen deze met N knikkers van de zelfde kleur (ze zijn dus ononderscheidbaar). Ieder vakje correspondeert met één van de mogelijke toestanden voor een knikker.

We kunnen dit model op verschillende wijzen verder invullen. In dit voorbeeld onderscheiden we twee mogelijkheden:

1. Er kan maar één knikker in elk vak geplaatst worden (merk op: $N \leq M$).
2. Er kunnen meerdere knikkers in elke vak geplaatst worden.



Figuur 1: Een doos gevuld met rode knikkers

N.B.: Zoals we in de theorie zagen, kan een microtoestand van een gas ook op een dergelijke manier worden beschreven. Elk vakje uit onze doos correspondeert dan met één van de mogelijke toestanden voor één molecuul uit het gas.

N.B.: De toestand van een molecuul wordt niet alleen door zijn positie, maar bijvoorbeeld ook door zijn snelheid gekarakteriseerd. Dit hoeft in principe niets aan ons huidige model te veranderen; aan elk vakje kunnen we een bepaalde combinatie van coördinaten toekennen. Zo zou bijvoorbeeld in bovenstaand figuur de kolommen posities kunnen voorstellen, en de rijen snelheden.

▼ Hoeveel mogelijke (micro-) toestanden zijn er?

Het aantal microtoestanden is gelijk aan het aantal manieren waarop we de compartimenten met knikkers kunnen vullen.

Geval 1

Laten we eerst voor de situatie $N = 2$ en $M = 4$ de mogelijkheden tellen. We beginnen met de lege doos. Voor de eerste knikker zijn er dus vier mogelijkheden. Omdat we de tweede niet in dezelfde vak mogen leggen, blijven er drie mogelijkheden over. We hebben dus twaalf mogelijke manieren gevonden ($4 \times 3 = 12$).

Maar daarmee zijn we niet klaar! De knikkers zijn van de zelfde kleur, dus moeten we alle dubbel getelde toestanden weglaten (anders gezegd: het maakt niet uit welke knikker het eerst geplaatst wordt). Het totaal aantal microtoestanden is dus $12 \div 2 = 6$.

Illustratie

We nemen een willekeurige combinatie van twee knikkers en tekenen deze, met de procedure **drawMarbles** zoals hieronder gedefinieerd (N.B. je hoeft niets van de *Mathematica* code van deze procedure te begrijpen).

```
<< Graphics`Colors`;
<< DiscreteMath`Combinatorica`;
```

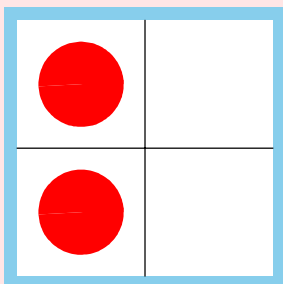
```
drawMarbles[rows_, columns_, marbles_] :=
Module[{i, j, container, compartments, disks},
  container =
    {SkyBlue, Rectangle[{-0.1, -0.1}, {columns + 0.1, rows + 0.1}]};
  compartments = {
    {White, Rectangle[{0, 0}, {columns, rows}]},
    Table[{Black, Line[{i, 0}, {i, rows}]}], {i, columns - 1}},
    Table[{Black, Line[{0, i}, {columns, i}]}], {i, rows - 1}}];
  For[j = 1, j <= Length[marbles], j++, {
    disks =
      Table[{Red, Disk[{Mod[marbles[[i]] - 1, columns] + 1/2,
        rows - Floor[(marbles[[i]] - 1) / columns] - 1/2},
        1/3]}], {i, Length[marbles]}}];
];
Show[
Graphics[{container, compartments, disks}], AspectRatio -> Automatic];
]
```

We kiezen nu willeurig twee verschillende getallen uit 4 mogelijkheden. Dit correspondeert met het neerleggen van 2 knikkers op het 2 bij 2 rooster.

```
Take[RandomPermutation[4], 2]
```

```
{3, 1}
```

```
drawMarbles[2, 2, %]
```



Probeer dit rustig enkele keren uit; varieer hierbij de parameters, om te zien wat het effect is. Bedenk wel: *des te meer knikkers des te langer het duurt!*

Je bent gewaarschuwd...

We kunnen dit makkelijk generaliseren voor willekeurig gekozen N en M . Er zijn

$$M(M-1) \cdot \dots \cdot (M-N+1)$$

mogelijke combinaties. Weer moeten we rekening houden met dubbel getelde toestanden. We kunnen N knikkers op $N!$ verschillende wijzen permuteren, dus we moeten door $N!$ delen. We houden over:

$$W_{M,N} = \frac{M(M-1) \cdot \dots \cdot (M-N+1)}{N!} = \frac{M!}{(M-N)! N!}$$

Dus wordt het aantal microtoestanden voor ons systeem gegeven door

$$W_{M,N} = \binom{M}{N}$$

de bekende *binomiaal formule*.

N.B. Door het probleem te inverteren kom je makkelijker tot deze conclusie. We stellen de vraag dan als volgt: op hoeveel verschillende wijzen kunnen we M compartementen verdelen in de toestanden 'heeft een knikker' en 'heeft geen knikker'? Leggen we daarbij nog de beperking op dat er N vakken in de eerste toestand moeten verkeren, dan zien we meteen dat de binomiaal formule de juiste antwoord levert.

Geval 2

Er kunnen nu meerdere knikkers in één vakje zijn; de knikkers zijn dus statistisch onafhankelijk. Voor elke knikker zijn er nu M mogelijkheden, en in totaal zijn het er dus M^N . Weer zijn we niet geïnteresseerd in de volgorde waarin de knikkers geplaatst worden, dus we moeten weer delen door het aantal permutaties, $N!$. Er zijn dus

$$W_{M,N} = \frac{M^N}{N!}$$

mogelijke toestanden.

▽ Wat is de entropie van het systeem?

Boltzmann entropie $S = k_B \ln W$

Model 1

We vullen het resultaat van de vorige vraagstuk in in de formule van Boltzmann:


```
Remove["Global`*"]
WM,N =  $\frac{M!}{(M-N)! N!};$ 
S = kB Log[WM,N]
```

$$\text{Log} \left[\frac{M!}{(M-N)! N!} \right] k_B$$

Tot dusver niets nieuws. Maar nu gaan we dit uitwerken voor grote waarden van M en N . We ontwikkelen hiertoe S met de (eenvoudige) Stirling benadering:

```
PowerExpand[S]
```

$$(\text{Log}[M!] - \text{Log}[(M-N)!] - \text{Log}[N!]) k_B$$

```
StirlingFormula = Log[x_]! -> x Log[x] - x
```

$$\text{Log}[x_!] \rightarrow -x + x \text{Log}[x]$$

```
%% /. StirlingFormula
```

$$(M \text{Log}[M] - (M-N) \text{Log}[M-N] - N \text{Log}[N]) k_B$$

Merk op dat we ook moeten aannemen dat $M - N$ groot is, willen we deze benadering rechtvaardigen.

Als de doos-met-kniggers model staat voor een ideaal gas, kunnen we nog een veronderstelling maken, namelijk dat $N \ll M$, gezien het feit dat een ideaal gas wordt verondersteld ijl te zijn.

```
Series[%, {M, ∞, 2}]
```

$$\left(N - N \text{Log} \left[\frac{1}{M} \right] - N \text{Log}[N] \right) k_B - \frac{N^2 k_B}{2M} - \frac{1}{6} (N^3 k_B) \left(\frac{1}{M} \right)^2 + O \left[\frac{1}{M} \right]^3$$

We nemen alleen termen mee van orde 1; termen van orde $1/M$ en hoger laten we weg omdat die toch klein zijn. Voor M groot, en N veel kleiner dan M wordt de entropie voor dit model dus gegeven door deze uitdrukking

```
Normal[%]
```

$$- \frac{N^2 k_B}{2M} - \frac{N^3 k_B}{6M^2} + \left(N - N \text{Log} \left[\frac{1}{M} \right] - N \text{Log}[N] \right) k_B$$

$$S = \text{Last}[\%]$$

$$\left(N - N \log \left[\frac{1}{M} \right] - N \log [N] \right) k_B$$

NB. Merk op dat de $(N \log N - N)$ term in feite ook verwaarloosbaar is.

Model 2

We herhalen de berekening van het vorige geval, maar nu met

$$W_{M,N} = \frac{M^N}{N!};$$

$$S = k_B \log [W_{M,N}];$$

$$\text{PowerExpand}[S]$$

$$(N \log [M] - \log [N!]) k_B$$

We passen weer de Stirling fomule toe

$$\% /. \text{StirlingFormula}$$

$$(N + N \log [M] - N \log [N]) k_B$$

Er komt dus hetzelfde uit als in geval 1. Hoe kan dat ?

Antwoord

We veronderstellen net als in geval 1 dat $N \ll M$. Er zijn dus in beide gevallen veel minder knikkers dan vakken. De kans om meer dan één knikker in één vak aan te treffen is dus verwaarloosbaar klein. Vandaar dat beide modellen dus nagenoeg hetzelfde resultaat geven.

▽ Conclusies: knikkers vs. (ideaal) gas

Maken we nu de vertaalslag naar een (ideaal) gas, dan zijn de resultaten ook goed te begrijpen. Een ideaal gas bestaat uit deeltjes die geen interactie met elkaar hebben. Dat betekent dat ze 'op de zelfde plek' mogen zitten, want ze 'weten' immers niets van elkaars bestaan af. In een ideaal gas zijn de moleculen m.a.w. statistisch onafhankelijk, net als in model 2. Het moge nu ook geen verassing meer zijn dat de onder de vorige vraag gevonden uitdrukking voor de entropie goed overeenstemt met die voor een ideaal gas. (Hoe we aan een uitdrukking voor M , het totale aantal mogelijke toestanden voor één molecuul, moeten komen is dan natuurlijk een ander verhaal.)

In een echt gas treedt er wel interactie op tussen de moleculen. Een simpele manier om dit te modelleren is om een eindige volume aan de moleculen toe te kennen (je stelt ze b.v. voor als harde bolletjes), zodat ze o.a. niet tegelijkertijd op de zelfde plaats kunnen zijn. Dit is precies wat we in model 1 deden.

Wanneer een (echt) gas ijl is mogen we het als een ideaal gas beschouwen. Dit komt omdat het volume dat wordt ingenomen door de moleculen dan verwaarloosbaar klein is ten opzichte van het volume waarin ze zich bevinden; het is dus extreem onwaarschijnlijk dat de deeltjes in elkaars buurt komen, laat staan dat ze met elkaar wisselwerken. Dit is ook de reden dat model 1 overgaat in model 2 als we de 'knikkerdichtheid' laten afnemen.

Vraagstukken

Aanwijzingen voor het oplossen van vraagstukken..

Nothing beats thinking!

Voor het oplossen van natuurkundige vraagstukken bestaan geen vaste voorschriften. Toch is het verstandig een aantal regels te volgen:

Bezint eer gij begint:

Lees de vraagstelling zorgvuldig door. Probeer de natuurkunde van het probleem te begrijpen voordat je *Mathematica* erop los laat. Geef aan welke variabelen in het probleem gegeven zijn en welke gevraagd worden.

Probleemstelling:

Begin een uitwerking met een omschrijving van de probleemstelling in je eigen woorden en geef aan welke variabelen in het probleem gegeven zijn en welke gevraagd worden.

Teken figuur:

Teken voor jezelf een diagram om het probleem te verduidelijken.

Veronderstellingen:

Ga na wat de veronderstellingen zijn; wees niet bang zelf een veronderstelling te formuleren. Het is vaak mogelijk om een eerste schatting van de numerieke uitkomst te geven door vereenvoudigende veronderstellingen te maken.

Geef uitleg:

Geef in de uitwerking van een vraagstuk bij iedere stap steeds uitleg over wat je aan het doen bent en waarom. Je werk wordt daarop beoordeeld.

Dimensies:

Werk zoveel mogelijk met algebraïsche formules, met de numerieke constanten aangegeven door een symbool (h voor de constante van Planck, c voor de lichtsnelheid etc.). Dit heeft het voordeel dat de dimensies van de tussen-resultaten en het antwoord gecontroleerd kunnen worden.

Onderwerp alle belangrijke uitdrukkingen aan deze controle. Laat dit zien in de uitwerking.

Gebruik wat je weet:

Bekijk alle uitkomsten kritisch en vergelijk eventueel met een ander resultaat dat bekend is. Lijkt het antwoord plausibel? Schrijf je conclusie op.

Tenslotte, hou het ordelijk!

Bedenk dat je niet schrijft voor jezelf maar voor iemand anders.

1. Kop of munt [4 pu]

Stel we gooien N munten en willen weten wat de kans is dat in een gegeven worp precies n munten met kop boven komen te liggen.

1.1 Bewijs dat deze kans gegeven wordt door de binomiaal formule

$$P(n) = \frac{N!}{2^N n! (N - n)!}$$

- 1.2 Beredeneer dat dezelfde formule geldt als we een munt N keer gooien en willen weten wat de kans is op een reeks met n keer kop of munt.
- 1.3 Stel dat kop een winst geeft van één cent, en dat munt een verlies geeft van één cent. Bereken de waarschijnlijkheidsverdeling voor de netto winst.

2. Bernoulli distributie [4 pu]

We beschouwen een ideaal gas van N moleculen in een doos met volume V . Stel de doos wordt verdeeld in twee denkbeeldige compartimenten met volumes V_1 en V_2 , $V = V_1 + V_2$. Het systeem is in evenwicht.

- 2.1 Wat is de kans om een gegeven molecuul aan te treffen in volume V_1 respectievelijk V_2 ?
- 2.2 Neem $V_1 = V_2$. Wat is dan de kans om N_1 moleculen te vinden in V_1 , en N_2 moleculen in V_2 ? Leg uit hoe je hier aan komt.
- 2.3 Beantwoord dezelfde vraag voor willekeurige p en q met $p + q = 1$. Laat zien dat het antwoord geschreven kan worden in de vorm

$$P(N_1) = \left(\frac{1}{1 + \gamma} \right)^N \binom{N}{N_1} \gamma^{N_1}$$

met $\gamma = \frac{V_1}{V_2}$. Dit is de algemene binomiaal formule, ook wel Bernoulli distributie genoemd.

3. Random walk [8 pu]

Het random walk-probleem staat model voor diverse fysische verschijnselen. Een voorbeeld hiervan is de zogeheten *Brownse beweging*, de (schijnbaar) willekeurige bewegingen van kleine deeltjes die in een vloeistof of een gas opgelost zijn. Deze bewegingen komen tot stand door het voortdurende bombardement van de kleinere deeltjes die de vloeistof of gas vormen.

We beschouwen het volgende 1-dimensional random walk-probleem:

Een persoon start vanaf een lantaarnpaal midden in een lange straat. Iedere stap die hij neemt heeft lengte l . De waarschijnlijkheid dat hij een stap naar rechts neemt is p en $q = 1 - p$ dat hij een stap naar links neemt. De persoon is dronken en hij heeft geen herinnering of hij eerder naar links of naar rechts is gestapt. Zijn stappen zijn dus statistisch onafhankelijk.

Illustratie/animatie

We maken even ter illustratie een kleine animatie van zo'n random walk. De *Mathematica* commando's hoeven niet te in detail begrepen te worden.

```
Remove["Global`*"]
```

We definiëren een functie die een willekeurige lijst van stappen -1 of 1 geeft:

```
stappen[n_] := Table[2 Random[Integer] - 1, {n}]
```

Wanneer de wandelaar op positie 0 start, zijn de achtereenvolgende 10 posities gegeven door

```
stappen[10]
```

```
{1, 1, 1, 1, 1, 1, -1, -1, 1, -1}
```

```
FoldList[Plus, 0, %]
```

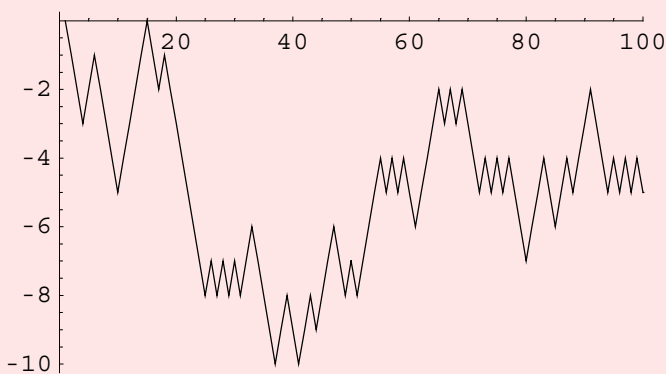
```
{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 5, 4, 5, 4}
```

Voor een animatie gaan we uit van 100 stappen; daarvoor definiëren we een geneste lijst van opeenvolgende stappen:

```
n = 100;  
L = FoldList[Plus, 0, stappen[n]];
```

We willen de afstand tot de lantaarnpaal horizontaal en het aantal stappen verticaal uitzetten. Daartoe maken we een zgn. listplot:

```
ListPlot[L, PlotRange -> {{0, n}, All}, PlotJoined -> True];
```



Tenslotte plotten we dit als animatie, en wel als volgt:

```
anim = Table[ListPlot[Take[L, i],
  PlotRange -> {{0, n}, {Min[L], Max[L]}}, PlotJoined -> True], {i, 1, n}];
ShowAnimation[anim]
SelectionMove[SelectedNotebook[], Previous, CellGroup]
FrontEndTokenExecute["OpenCloseGroup"]
SelectionAnimate[SelectedNotebook[]]
```

Stel de persoon heeft N stappen genomen;

- 3.1 Wat is de kans $P_N(n)$ dat hij n stappen naar rechts heeft genomen en de overige $N - n$ naar links?
- 3.2 Wat is de kans $W_N(m)$ dat de persoon na N stappen te hebben genomen, m stappen van de lantaarnpaal is verwijderd, met $m = n - (N - n)$?
- 3.3 Stel $p = q$; wat is dan de kans dat de man weer bij de lantaarnpaal is na N stappen
 - als N even is?
 - als N oneven is?
- 3.4 Ontwikkel $\ln W_N(m)$ met de Stirling formule. Neem aan dat de waarde N groot (genoeg) is.

Dit oogt natuurlijk niet echt mooi. Je kunt het op diverse wijzen presenteren, en in de volgende onderdeel laten we inderdaad zien dat $\exp()$ hiervan overgaat op een gaussische verdeling voor $t \rightarrow \infty$.

- 3.5 Laat zien dat de kans om de persoon na tijdsverloop t aan te treffen op afstand $r = m l$ (met l de stapgrootte) wordt gegeven door

$$W_t(r) = \frac{l}{\sqrt{\pi d t}} e^{-\frac{r^2}{4 d t}}$$

De constante d wordt gegeven door $d = \frac{s l^2}{2}$ met daarin s het aantal stappen per seconde.

Aanwijzingen

- Maak van de in de vorige onderdeel gevonden uitdrukking voor $\ln[W_N(m)]$ een Taylor-ontwikkeling naar m (termen tot en met orde m^2 zijn voldoende).
- Voer pas op het laatst de nieuwe grootheden in.
- N is groot. Dus kun je $N - 1$ gelijk aan N stellen.

We beschouwen voortaan r en t als continue variabelen

- 3.6 Normeer de functie $W_i(r)$. Met andere woorden, herschrijf in een functie $W(r,t)$ die aan de volgende vergelijking voldoet:

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(r,t) dr = 1$$

- 3.7 Verklaar het verschil tussen de functies $W_i(r)$ en $W(r,t)$, aan de hand van de begrippen *kans* en *kansdichtheid*.

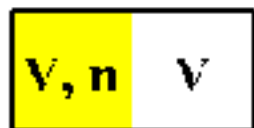
4. Thermodynamische entropie [6 pu]

We beschouwen twee lichamen met verschillende temperaturen $T_1 > T_2$. De twee lichamen worden korte tijd in contact gebracht en er gaat een hoeveelheid warmte Q van het warme naar het koude lichaam (zie de figuur).



- 4.1 Laat zien dat de totale entropie verandering $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ positief is: $\Delta S \geq 0$.

We beschouwen nu een geïsoleerd vat dat verdeeld is in twee helften, ieder met volume V . Aanvankelijk bevat één van de compartimenten een ideaal gas met dichtheid n (zie de figuur).



ideaal gas

Voor een ideaal gas geldt dat de totale energie alleen van de temperatuur afhangt:

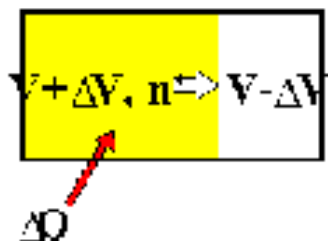
$$E = E(T),$$

m.a.w. de energie verandert niet wanneer de temperatuur constant gehouden wordt.

Verder hangt de druk van een ideaal gas als volgt van de volume en de temperatuur af:

$$P(V, T) = \frac{k_B N T}{V}.$$

We laten nu het volume van het eerste compartiment langzaam toenemen tot $V + \Delta V$ waarbij we de temperatuur constant houden. Om de temperatuur constant te houden moeten we een hoeveelheid warmte ΔQ toevoeren (zie de figuur).



4.2 Geef het verband tussen ΔQ en ΔV . (Bedenk wel dat P van V en T afhangt.)

4.3 Wat is de entropietoename?

4.4 We laten de volume nu toenemen tot $2V$. Wat is dan de entropietoename?

We kunnen het entropieverschil ook berekenen met de formule van Boltzmann $S = k \ln W$. We nemen als begintoestand een ideaal gas in een volume V bij temperatuur T , en een eindtoestand waarbij de moleculen zich verspreid hebben in het volume $2V$. Als we dit proces laten plaatsvinden door een vrije expansie van het ideale gas blijkt dat de temperatuur gelijk blijft.

4.5 Beredeneer dat voor één enkel deeltje het totaal aantal mogelijke toestanden verdubbeld wordt door de expansie. Wat is dan de toename van het aantal mogelijke microtoestanden voor N deeltjes? Welke aanname(s) maak je hierbij?

4.6 Laat zien dat de formule van Boltzmann hetzelfde resultaat levert als het onder onderdeel **4.4** verkregen antwoord.

Eenheden en constanten

eenheden

druk	pascal	$\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$
	bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
	millibar	$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$
	atmosfeer	$1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
temperatuur	Kelvin	$0 \text{ Celsius} = 273.15 \text{ K}$
warmte	calorie	$1 \text{ cal} = 4.190 \text{ J}$
	kilocalorie	$\text{kcal} = 1000 \text{ cal}$

fundamentele constanten

constante van Boltzmann	$k_B = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
absolute nulpunt :	$T_0 = -273.15 \text{ Celcius}$
getal van Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ moleculen/mol}$
gasconstante	$R = 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
De massadichtheid van	een aantal materialen is :
water :	$\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$
lucht :	1.2
beton :	2400
ijzer :	7860
lood :	11340

Literatuur

[AF] M Alonso en E.J. Finn, *Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, 1992.

[R] F. Reif, *Statistical Physics*, Berkeley Physics course 5, McGraw-Hill 1965.