

Termodynamika

Część 9

Elementy fizyki statystycznej

Mikrostany i makrostany

Mikrostan → określony stan kwantowy układu. Mikrostan specyfikowany jest przez zbiór wszystkich liczb kwantowych układu.

W klasycznym opisie gazu, składającego się z N cząstek punktowych, mikroskopowy stan gazu scharakteryzowany jest przez $6N$ liczb: $3N$ współrzędnych (x_i, y_i, z_i) oraz $3N$ składowych prędkości (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) . Taki stan mikroskopowy można przedstawić jako punkt w $6N$ -wymiarowej przestrzeni fazowej ($3N$ współrzędnych i $3N$ składowych pędów).

Makrostan → opisywany przez parametry charakterystyczne dla całego układu czyli parametry makroskopowe ($E, V, N \dots$). Realizowany jest przez pewną liczbę mikrostanów.

Przykład: Rozważamy układ złożony z czterech rozróżnialnych cząstek A, B, C, D. Każda z tych cząstek może znajdować się w dwóch stanach: stanie o energii $E = 0$ lub stanie o energii $E = \varepsilon$.

Makrostany	Mikrostany A B C D	Liczba mikrostanów
$E = 0$	0 0 0 0	1
$E = \varepsilon$	ε 0 0 0 0 ε 0 0 0 0 ε 0 0 0 0 ε	4
$E = 2\varepsilon$	ε ε 0 0 ε 0 ε 0 ε 0 0 ε 0 ε ε 0 0 ε 0 ε 0 0 ε ε	6
$E = 3\varepsilon$	ε ε ε 0 ε ε 0 ε ε 0 ε ε 0 ε ε ε	4
$E = 4\varepsilon$	ε ε ε ε	1

Liczbę mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi nazywamy **prawdopodobieństwem termodynamicznym** danego makrostanu.

Przykład: Pojedyncza cząstka o masie m porusza się swobodnie w trójwymiarowym pudle. Pudło ma kształt sześcianu o krawędzi L .

Opis kwantowy

Możliwe wartości poziomów energetycznych

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

gdzie h jest stałą Plancka, a liczby kwantowe

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Wartości tych liczb kwantowych określają mikrostan układu. Jednej wartości energii może odpowiadać wiele mikrostanów (degeneracja poziomów energetycznych).

Dla zadanej wartości E , wartości liczb kwantowych spełniające to równanie, znajdują się na powierzchni kuli o promieniu R

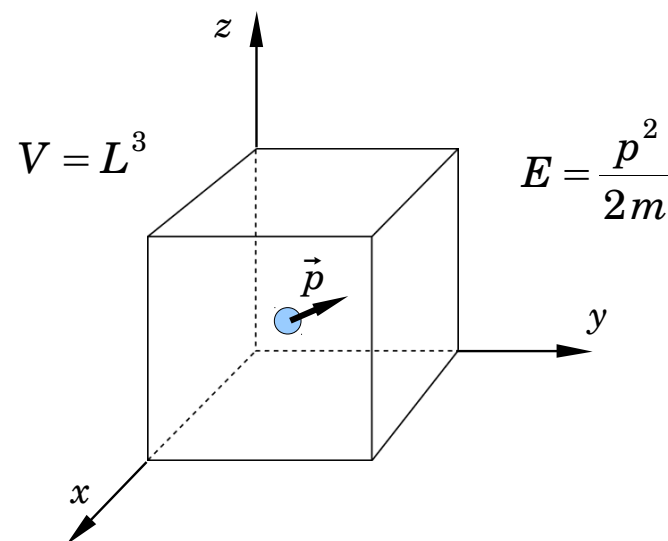
$$R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}$$

Liczba stanów $\Phi(E)$ o energiach mniejszych od E jest równa liczbie jednostkowych sześcianów leżących wewnątrz tej kuli, dla których wartości n_x, n_y, n_z są dodatnie

$$\Phi(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{L}{h} \right)^3 (2mE)^{3/2}$$

Liczba stanów o energiach pomiędzy E i $E + \delta E$

$$\Omega(E, E + \delta E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E$$



Opis klasyczny

Energia E może się zmieniać w sposób ciągły. Mikrostan jest określony przez wartości współrzędnych x, y, z oraz składowych pędu p_x, p_y, p_z cząstki, czyli współrzędne punktu w 6-wymiarowej przestrzeni fazowej.

Element objętości przestrzeni fazowej: $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$.

Objętość dostępnej przestrzeni fazowej dla stanów o energiach mniejszych od E

$$\Gamma(0, E) = V \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{4}{3} \pi V (2mE)^{3/2}$$

Objętość dostępnej przestrzeni fazowej dla stanów o energiach pomiędzy E i $E + \delta E$

$$\Gamma(E, E + \delta E) = \frac{d\Gamma(0, E)}{dE} \delta E = 2\pi V (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E$$

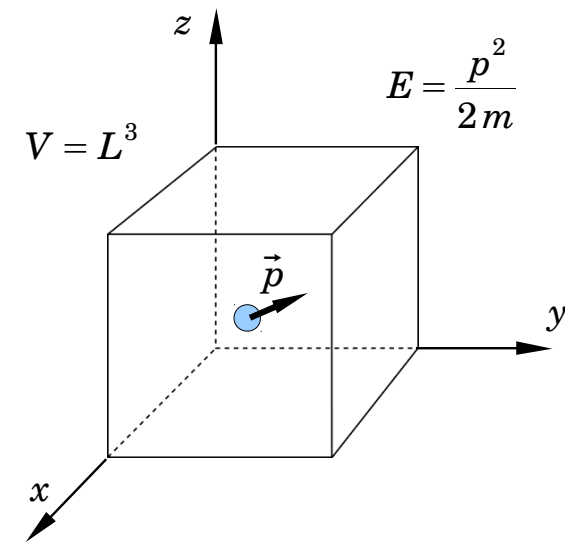
Porównując to z wyrażeniem na liczbę stanów w opisie kwantowym

$$\Omega(E, E + \delta E) = \frac{1}{h^3} \Gamma(E, E + \delta E)$$

Tak więc, uwzględniając wnioski z mechaniki kwantowej, jednemu mikrostanowi należy przypisać komórkę w przestrzeni fazowej o objętości

$$\Delta\Gamma = h^3$$

Wartość stałej Plancka: $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js.



Układ izolowany – rozkład mikrokanoniczny

Układ izolowany ma stałą wartość energii E .

Możliwe są tylko takie mikrostanu układu, których energia jest równa E .

Podstawowy postulat fizyki statystycznej:

Jeżeli układ izolowany znajduje się w równowadze, to każdy z możliwych mikrostanów jest jednakowo prawdopodobny.



Prawdopodobieństwo, że układ jest w danym dozwolonym mikro stanie α jest równe

$$P_{\alpha} = \frac{1}{\Omega}$$

gdzie Ω oznacza liczbę dozwolonych mikrostanów.

Obliczanie prawdopodobieństw

W pierwszym przykładzie, jeżeli układ jest izolowany i jego energia jest równa $E = 3\varepsilon$ to możliwe są cztery mikrostanu:

A B C D	
$\varepsilon \varepsilon \varepsilon 0$	$\Omega = 4$
$\varepsilon \varepsilon 0 \varepsilon$	
$\varepsilon 0 \varepsilon \varepsilon$	
$0 \varepsilon \varepsilon \varepsilon$	

W stanie równowagi prawdopodobieństwo każdego z tych mikrostanów jest takie samo, równe $1/4$.

Na tej podstawie możemy obliczać różne interesujące nas wielkości.

Przykład:

Prawdopodobieństwo, że cząstka A jest w stanie o energii ε wynosi $3/4$.

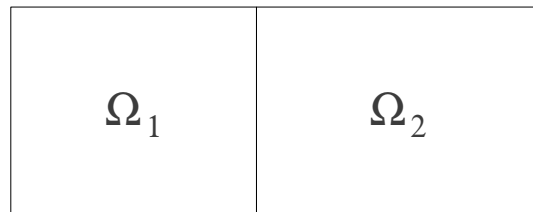
Średnia energia cząstki A jest równa $3/4 \varepsilon$.

Statystyczna definicja entropii

Entropia zdefiniowana jest wzorem Boltzmannna:

$$S = k \ln \Omega$$

gdzie Ω jest liczbą możliwych mikrostanów, a k jest stałą, nazywaną stałą Boltzmannna. Wzór ten stosuje się do układów izolowanych w równowadze.



$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

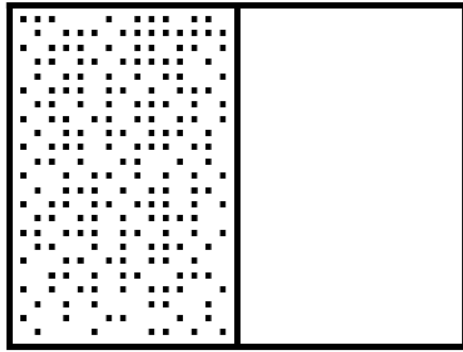
Entropia układu złożonego z podukładów, których wzajemne oddziaływanie można zaniedbać, jest sumą entropii podukładów. Entropia jest wielkością ekstensywną.

Prawo wzrostu entropii w układach izolowanych

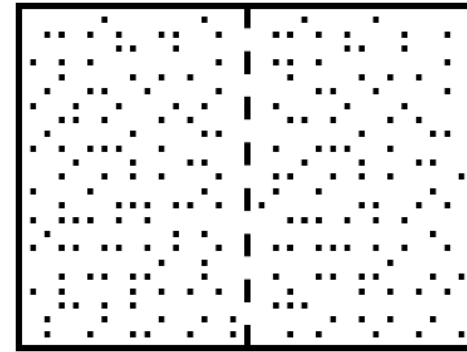
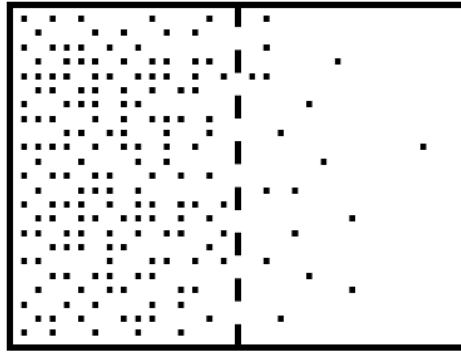
W procesach nieodwracalnych, zachodzących w układzie izolowanym, entropia rośnie.

Przykład: Adiabaticzno-izotermiczne rozprężanie gazu doskonałego (doświadczenie Joule'a).

$$E = \text{const}, N = \text{const}.$$



Stan początkowy $V = V_1$



Stan końcowy $V = V_2 = 2V_1$

Liczba dostępnych mikrostanów dla jednej cząstki jest proporcjonalna do objętości V .

Liczba mikrostanów całego układu

$$\Omega = f(E) V^N$$

stąd entropia

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega = k N \ln V + \ln f(E).$$

Przyrost entropii

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k N \ln \frac{V_2}{V_1} = k N \ln 2 > 0$$

Termodynamiczna definicja temperatury

Temperatura termodynamiczna T zdefiniowana jest wzorem

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

Pokażemy, że temperatura termodynamiczna T jest identyczna z temperaturą wskazywaną przez termometr gazowy, czyli temperaturą występującą w równaniu stanu gazu doskonałego.

Dla układu zamkniętego $N = \text{const}$, różniczka zupełna entropii $S(E, V, N)$ wyraża się jako

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = \frac{1}{T} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

Stosując tę tożsamość dla kwazistatycznego procesu adiabatycznego ($dS = 0$) otrzymujemy

$$dE = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, przyrost energii układu w procesie adiabatycznym jest równy pracy wykonanej na układzie

$$dE = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = -p dV$$

stąd

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

Uwzględniając, że entropia gazu doskonałego

$$S = kN \ln V + f(E)$$

otrzymujemy

$$p = \frac{kNT}{V}$$

Równanie to przechodzi w równanie stanu gazu doskonałego jeżeli przyjmiemy

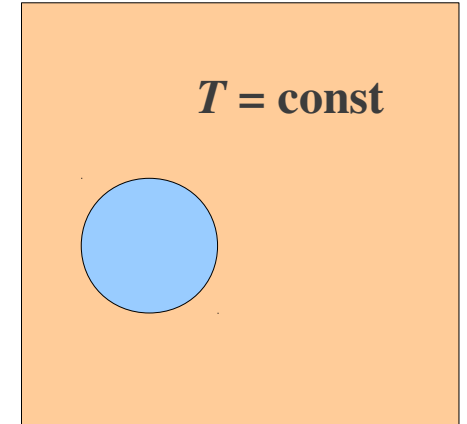
$$k = \frac{R}{N_A}$$

gdzie R jest uniwersalną stałą gazową, a N_A liczbą Avogadra.

Wartość stałej Boltzmann wynosi $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Rozkład kanoniczny

Rozważamy układ zamknięty w równowadze termicznej z dużym zbiornikiem ciepła o stałej temperaturze T (otoczenie). Temperatura układu jest równa temperaturze otoczenia. Energia układu może ulegać zmianom (fluktuacje).



Całość (układ + otoczenie) jest układem izolowanym o stałej energii E_C . Załóżmy, że układ jest w mikroście α o energii E_α . Energia otoczenia jest wówczas równa $E_C - E_\alpha$. Przy ustalonym mikroście układu liczba mikrostanów całości jest równa liczbie mikrostanów otoczenia $\Omega_o(E_C - E_\alpha)$. Prawdopodobieństwo, że układ jest w mikroście α

$$P_\alpha \sim \Omega_o(E_C - E_\alpha)$$

Przy założeniu $E_\alpha \ll E_C$ można skorzystać z rozwinięcia

$$\ln \Omega_o(E_C - E_\alpha) = \ln \Omega_o(E_C) - \frac{\partial \ln \Omega_o(E_C)}{\partial E_C} E_\alpha + \dots$$

Dalsze człony w tym rozwinięciu są zanedbywalne ponieważ są odwrotnie proporcjonalne do coraz wyższych potęg liczby cząstek w otoczeniu, które z założenia jest bardzo dużym układem.

Rozkład kanoniczny

Uwzględniając definicje entropii i temperatury otrzymujemy

$$\ln \Omega_o(E_C - E_\alpha) \simeq \ln \Omega_o(E_C) - \frac{\partial \ln \Omega_o(E_C)}{\partial E_C} E_\alpha = \ln \Omega_o(E_C) - \beta E_\alpha \quad \left(\beta = \frac{1}{kT} \right)$$

Zatem

$$P_\alpha \sim \Omega_o(E_C - E_\alpha) = e^{\ln \Omega_o(E_C - E_\alpha)} = \Omega_o(E_C) e^{-\beta E_\alpha}$$

$$P_\alpha \sim e^{-\beta E_\alpha}$$

$$P_\alpha = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha} \quad (e^{-\beta E_\alpha} \text{ nosi nazwę czynnika Boltzmanna})$$

W powyższym wyrażeniu stała normalizacyjna Z jest niezależna od stanu układu i można ją wyznaczyć z warunku normalizacji prawdopodobieństwa

$$\sum_{\alpha} P_\alpha = 1$$

Stąd

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}$$

gdzie suma przebiega po wszystkich mikrostanach układu. Stała Z nazywana jest **funkcją rozdziału** lub **sumą stanów**.

Rozkład kanoniczny

Prawdopodobieństwo, że układ ma energię E

$$P(\mathbf{E}) = g(\mathbf{E}) \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

gdzie $g(E)$ jest liczbą mikrostanów o energii E .

W przypadku gdy mikrostan opisują zmienne ciągłe np. $\{q, p\}$, wówczas zamiast prawdopodobieństwem operujemy gęstością prawdopodobieństwa, a sumowanie zastępujemy całkowaniem.

Funkcja rozdziału: $Z = \iint e^{-\beta E(q, p)} dq dp$

Gęstość prawdopodobieństwa, że układ jest w stanie $\{q, p\}$

$$f(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(q, p)}$$

Gęstość prawdopodobieństwa, że układ ma energię E

$$f(\mathbf{E}) = \rho(\mathbf{E}) \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

$\rho(E)$ oznacza gęstość stanów – iloczyn $\rho(E) dE$ jest równy liczbie stanów w przedziale $(E, E+dE)$.

Prawdopodobieństwo, że układ ma energię w przedziale $(E, E+dE)$

$$P(\mathbf{E}, \mathbf{E}+d\mathbf{E}) = f(\mathbf{E}) d\mathbf{E}$$

Wielkości termodynamiczne

Na podstawie rozkładu kanonicznego średnia energia układu (energia wewnętrzna U) jest równa

$$U \equiv \bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$$

Pojemność cieplna przy stałej objętości

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$$

W układzie o energii E , prawdopodobieństwo mikrostanu α jest równe

$$P_{\alpha} = \frac{1}{\Omega(E)} = e^{-\frac{S(E)}{k}} \quad (\text{rozkład mikrokanoniczny})$$

$$P_{\alpha} = Z^{-1} e^{-\beta E} \quad (\text{rozkład kanoniczny})$$

Dla układów o bardzo dużej liczbie stopni swobody, rozkłady mikrokanoniczny i kanoniczny stają się równoważne. Dzieląc stronami powyższe równości otrzymujemy

$$Z e^{\beta(U-TS)} = Z e^{\beta F} = 1$$

Uwzględniliśmy tu, że średnia energia jest identyczna z energią wewnętrzną U oraz energia swobodna $F = U - TS$. Otrzymujemy związek

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

Wzór ten jest szczególnie użyteczny – za jego pomocą możemy obliczyć wszystkie parametry i potencjały termodynamiczne układu.

Wielkości termodynamiczne

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\beta^2 \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V = k\beta^2 \left[-\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V + \frac{1}{\beta^2} \ln Z \right] = -k\beta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V + k \ln Z$$

$$U = F + TS = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_\beta$$

$$G = F + pV = -\frac{1}{\beta} \ln Z + \frac{1}{\beta} V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_\beta$$