

Fizyka statystyczna.

Parametry makroskopowe



Fizyka statystyczna

$\langle v \rangle$, $\langle E_k \rangle$, $\langle v^2 \rangle$
parametry makroskopowe

Rozważmy gaz jednoatomowy.

Dla każdej cząstki możemy określić: x , y , z , p_x , p_y , p_z .

Jeżeli w pewnej chwili znamy dla każdej cząstki te współrzędne to mówimy, że znamy **stan mikroskopowy układu**.

Określone makrostanowi układu odpowiada wiele mikrostanów.

Hipoteza Boltzmannna

Wszystkie mikrostany realizujące możliwe makrostany są jednakowo prawdopodobne.



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

Rozważmy następującą sytuację:

$N = 4$ rozróżnialne cząstki w naczyniu podzielonym na dwie części, L i P.

Mikrostany		Makrostany		Prawdopodobieństwo termodynamiczne
Cząstki w L	Cząstki w P	Liczba cząstek w L	Liczba cząstek w P	
---	1234	0	4	1
1	234	1	3	4
2	134			
3	124			
4	123			
12	34	2	2	6
13	24			
14	23			
23	14			
24	13			
34	12			
234	1	3	1	4
134	2			
124	3			
123	4			
1234	---	4	0	1

Dla $N = 10$

Liczba cząsteczek w L	Liczba cząsteczek w p	Prawdopodobieństwo termodynamiczne
0	10	1
1	9	10
2	8	45
3	7	120
4	6	210
5	5	252
6	4	210
7	3	120
8	2	45
9	1	10
10	0	1

Największe prawdopodobieństwo termodynamiczne mają makrostany odpowiadające równomiernemu rozkładowi cząstek

Stąd mamy $2^{10} = 1024$ możliwych mikrostanów.

Dla $N = 40$ mielibyśmy $2^{40} \approx 10^{12}$ możliwych mikrostanów i przy mikrostanach zmieniających się co sekundę trzeba czekać ok. 35000 lat na fluktuację, w której jedna z połówek naczynia byłaby pusta.

Rozważmy układ N rozróżnialnych cząstek, które dzielimy pomiędzy k komórek:

$$\{n_1, \dots, n_k\} - \text{makrostan.}$$

Prawdopodobieństwo termodynamiczne jest określone następująco:

$$P = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$$

Rozpatrzmy N cząstek gazu zamkniętych w naczyniu o objętości V .

V/k - układ dzielimy na k jednakowych komórek.

Szukamy takiego rozkładu, dla którego $P = P_{\max}$. Oczywiście wtedy $dP = 0$. Wygodniej jest rozważać $\ln P$:

$$\ln P = \ln N! - \sum_{n=1}^k \ln(n_i!)$$

N, n_i bardzo duże, można przybliżyć silnię za pomocą wzoru Stirlinga:

$$\ln(x!) = x \ln x - x$$

$$\ln P = N \ln N - N - \left(\sum n_i \ln n_i - \sum n_i \right) = N \ln N - \sum n_i \ln n_i, \quad N = \sum_i n_i$$

Mamy znaleźć $d(\ln P) = 0$, ale pod dodatkowym warunkiem stałości całkowitej liczby cząstek:

$$dN = d\left(\sum n_i\right) = \sum dn_i = 0$$

$$\begin{aligned} d(\ln P) &= d(N \ln N) - d\left(\sum_i n_i \ln n_i\right) = -\sum [n_i d(\ln n_i) + (\ln n_i) dn_i] = \\ &= -\sum \left[n_i \frac{dn_i}{n_i} + (\ln n_i) dn_i \right] = -\sum (\ln n_i) dn_i \end{aligned}$$

Mamy więc:

$$\begin{array}{l} -\sum (\ln n_i) dn_i = 0 \\ \sum dn_i = 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Metoda mnożników Lagrange'a:} \\ + \\ \bullet \alpha \end{array} \right.$$

Stąd otrzymujemy:

$$\sum (\alpha - \ln n_i) dn_i = 0$$

Aby to równanie było spełnione dla dowolnych dn_i , musi być spełniony warunek:

$$\alpha = \ln n_i \Rightarrow n_i = e^\alpha$$

Normalizację można uzyskać z warunku:

$$\sum n_i = N = ke^\alpha$$

Otrzymujemy:

$$n_i = \frac{N}{k}$$

Najbardziej prawdopodobny jest makrostan odpowiadający równomiernemu rozkładowi cząstek gazu w całej objętości.

Ocena półszerokości maksimum rozkładu prawdopodobieństwa.

$$\ln P = \ln P_{\max} + \sum \left(\frac{\partial \ln P}{\partial n_i} \right)_{\max} \Delta n_i + \sum \left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial n_i^2} \right)_{\max} \frac{\Delta n_i^2}{2}$$

P – prawdopodobieństwo termodynamiczne makrostanu, w którym poszczególne liczby n_i różnią się o Δn_i od swych wartości w stanie równowagi statystycznej (dla $P = P_{\max}$).

Ze wzoru na $\ln P$ mamy:

$$\frac{\partial^2 \ln P}{\partial n_i^2} = -\frac{1}{n_i} \quad (*)$$

Z warunku na maksimum P dostajemy:

$$\sum \left(\frac{\partial \ln P}{\partial n_i} \right)_{\max} \Delta n_i = 0 \quad (**)$$

Podstawiając (*) i (**) do wyrażenia na $\ln P$ oraz wprowadzając oznaczenie $\delta_i = \frac{\Delta n_i}{n_i}$, dostajemy:

$$\ln P = \ln P_{\max} - \frac{1}{2} \sum n_i \delta_i^2 .$$

Zatem:

$$P = P_{\max} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum n_i \delta_i^2\right)$$

Jeśli założymy, że wszystkie δ_i są jednakowe tzn. $\delta_i = \delta$, to wtedy:

$$P = P_{\max} \exp\left(-\frac{1}{2} \delta^2 \sum n_i\right) = P_{\max} \exp\left(-\frac{1}{2} \delta^2 N\right)$$

W 1 cm³ gazu znajduje się około $N=10^{19}$ cząsteczek. Załóżmy, że rozkład cząstek różni się o $\delta=10^{-8}$ od rozkładu najbardziej prawdopodobnego. Wówczas:

$$P \approx P_{\max} \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot 10^{19} \cdot 10^{-16}\right) = P_{\max} e^{-500} !$$

Wynika stąd, że tylko mikrostanów bardzo zbliżone do rozkładu najbardziej prawdopodobnego mają prawdopodobieństwo wystąpienia znacząco różne od zera.

Entropia w fizyce statystycznej.

Boltzmann podał związek pomiędzy entropią a prawdopodobieństwem termodynamicznym: $S \propto \ln P$. Planck wprowadził do tego wzoru współczynnik proporcjonalności k :

$$S = k \ln P, \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}.$$

Proporcjonalność S do $\ln P$ wynika z następującego rozumowania: rozważmy dwa układy określone przez ich prawdopodobieństwa termodynamiczne oraz entropie: (P_a, S_a) i (P_b, S_b) . Załóżmy też, że entropia jest funkcją P : $S=f(P)$. Ponieważ entropia jest parametrem ekstensywnym:

$$S_{a+b} = S_a + S_b,$$

oraz:

$$P_{a+b} = P_a \cdot P_b,$$

zatem po podstawieniu $S=f(P)$ do pierwszej z tych równości mamy:

$$f(P_{a+b}) = f(P_a \cdot P_b) = f(P_a) + f(P_b).$$

Stąd wynika, że funkcją taką może być $f(x)=\ln(x)$.