Wykład 5

•) zespół mikrokanoniczny

5. Zespół mikrokanoniczny

5.1 Sformułowanie

Przypomnienie $\rho = \rho(H(q,p))$

wielkości zachowane: energia

Postulaty Boltzmanna

1. postulat równych prawdopodobieństw a priori

czyli wszystkie mikrostany odpowiadające energii układu E są równie prawdopodobne:

$$\boxed{\rho_{mik}(q,p) = \frac{1}{\Omega(E)} \cdot \begin{cases} 1, & \text{gdy } H(q,p) = E \\ 0 & \text{w p.p.} \end{cases}}$$

$\Omega(E)$ – czynnik normalizujący

2. postulat entropii

$$\boxed{S(E) = k_B \ln \Omega(E)}$$

k_B - stała Boltzmanna

$k_B \simeq 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$

Uwagi

•) tak zdefiniowana entropia jest ekstensywna
Istotnie, dwa niezależne układy to ich objętości fazowe to $\Gamma_1 \times \Gamma_2 \rightsquigarrow \Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$
$\Rightarrow \ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$

•) czasami definiuje się wpierw entropię statystyczną:

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle$$

, ρ - f. rozkładu

Wtedy w zespole mikrokanonicznym:

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int d\Gamma \, \rho \ln \rho =$$

$$= -k_B \int_{\Gamma: H(q,p)=E} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \, d\Gamma = k_B \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \int_{\{H=E\}} d\Gamma = k_B \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \cdot \Omega$$

$$= k_B \ln \Omega$$

•) entropia jako miara nieuporządkowania:
im więcej mikrostanów zgodnych z danym makrostanem tym większą swobodę mają cząstki układu w osiąganiu różnych stanów $\Rightarrow$ "mniejsze uporządkowanie".

•) w sensie matematycznym, powierzchnia stałej energii jest zbiorem miary zero względem miary Lebesgue'a na Γ
$\rightsquigarrow$ problem z gęstością rozkładu

dlatego wnosimy

$$\rho_{mik}(q,p) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E,\Delta E)} & E \le \mathcal{H}(q,p) \le E+\Delta E \\ 0 & \text{w p.p.} \end{cases}$$

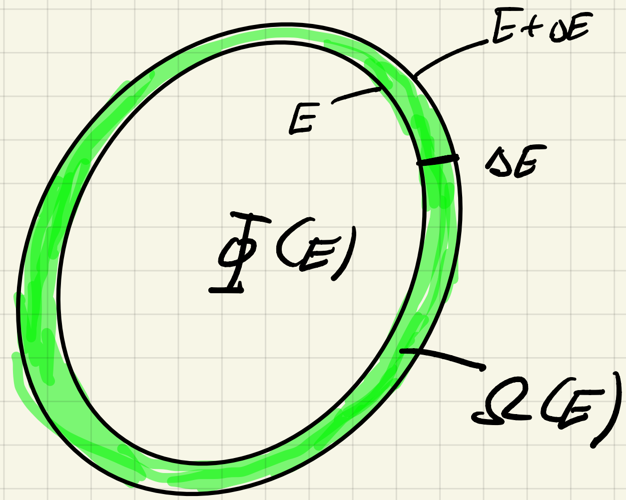
$$\frac{\Delta E}{E} \ll 1$$

Te definicje stają się równoważne w **granicy termodynamicznej**:

$$\lim_{\infty} \equiv \quad V\to\infty,\ N\to\infty,\ \text{ale}\ \frac{N}{V} = n = \text{const}$$
$$E\to\infty,\ N\to\infty\ \text{ale}\ \frac{E}{N} = e = \text{const}$$

W powyższym podejściu:

$$\Omega(E) = \int_{E\le \mathcal{H}(q,p)\le E+\Delta E} d\Gamma$$



Niech
$$\Phi(E) = \int_{\mathcal{H}(p,q)<E} d\Gamma$$

Wtedy w granicy $\Delta E << E$ możemy napisać:

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \cdot \Delta E$$

5.2. Klasyczny gaz doskonały w zespole mikrokanonicznym.

N cząstek, 3 wymiary przestrzenne

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \mathcal{U}(\vec{q}_i) \right)$$

potencjał zewnętrzny: sprawia, że cząstki są w objętości V, np.

$$\mathcal{U}(\vec{q}_i) = \begin{cases} 0 & \vec{q}_i \in \text{pudełko o obj. } V \\ \infty & \text{w.p.p.} \end{cases}$$

Gaz doskonały $\equiv$ brak oddziaływań między cząstkami

Stan makroskopowy zadany przez energię E, objętość V, liczbę cząstek N.

rozkład mikrokanoniczny:

$$\rho(q,p) = \frac{1}{\Omega(E,V,N)} \cdot \begin{cases} 1 & \vec{q}_i \in \text{box} \ \text{i} \ \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = E \ (\pm\Delta_E) \\ 0 & \text{w p.p.} \end{cases}$$

Czyli przestrzeń fazowa to iloczyn wkładu od objętości przestrzeni V^N × powierzchnię $3N$-wymiarowej sfery o promieniu $\sqrt{2mE}$.

Przypomnienie: powierzchnia d-wymiarowej sfery o promieniu R

$$A_d = S_d R^{d-1}$$

Obliczmy S_d.

$$I_d = \int \prod_{i=1}^{d} e^{-x_i^2} = \pi^{d/2}$$

Z drugiej strony

$$I_d = \int_0^\infty dR\, S_d\, R^{d-1}\, R^{d-1}\, e^{-R^2} = \|y = R^2\| = \frac{S_d}{2} \int_0^\infty dy\, y^{\frac{d-2}{2}} e^{-y}$$

$$= \frac{S_d}{2} \left(\frac{d}{2} - 1\right)! \implies S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\left(\frac{d}{2}-1\right)!}$$

Zatem dla naszego gazu: $d = 3N$, $R = \sqrt{2mE}$

$$\implies \Omega(E,V,N) = V^N \frac{2\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}}$$

$$\Omega(E,V,N) = \int_{\substack{\{\vec{q}_i \in V \\ \sum p_i^2 = 2mE\}}} d\Gamma = \int_{\substack{\{\vec{q}_i \in V \\ \sum p_i^2 = 2mE\}}} d\vec{q}\, d\vec{p} = \int_{\text{box}} d\vec{q} \int_{\text{sfera}} d\vec{p}$$

Entropia gazu doskonałego

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \Big[N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m E)$$

$$+ \ln 2 - \frac{1}{2}\ln(2mE) - \ln\Big(\Big(\frac{3N}{2}-1\Big)!\Big)\Big]$$

Korzystamy ze wzoru Stirlinga:

$$\boxed{\lim_{n\to\infty} \frac{n!}{\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n} = 1}$$

$\Rightarrow \quad n! \approx \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$ dla dużych n.

$$\Rightarrow \quad \Big(\frac{3N}{2}-1\Big)! \sim \sqrt{2\pi\Big(\frac{3N}{2}-1\Big)} \left(\frac{\frac{3N}{2}-1}{e}\right)^{\frac{3N-1}{2}}$$

$$\Rightarrow \quad \ln\Big(\frac{3N}{2}-1\Big)! \simeq \frac{1}{2}\ln\big(\pi(3N-2)\big) +$$

$$+ \frac{3N-1}{2}\ln\left(\frac{\frac{3N}{2}-1}{e}\right) = \frac{1}{2}\ln\pi + \frac{1}{2}\ln(3N-2)$$

$$+ \frac{3N-1}{2}\ln\Big(\frac{3N}{2}-1\Big) - \frac{3N-1}{2} = \frac{3N}{2}\ln\frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$$

$$+ o(N)$$

Przypomnienie:
małe o: $o(N)$ oznacza $\frac{o(N)}{N} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0$

duże O: $O(N) \equiv \frac{O(N)}{N} \xrightarrow[N\to\infty]{} c > 0$.

Trzymając wyrazy rzędu $O(N)$ w wyrażeniu na entropię dostajemy

$$S(E,V,N) = k_B \left[N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m E) - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \right] + o(N) = N k_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi e m E}{N} \right)^{3/2} \right] + o(N).$$

Własności gazu doskonałego

$$T\,dS = dE + p\,dV - \mu\,dN, \quad \text{zatem}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} \implies \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E}$$

$$\implies E = \frac{3}{2} N k_B T = E(T)$$

$$\implies C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

Równanie stanu:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = \frac{N k_B}{V} \implies pV = N k_B T$$

Rozkład Maxwella-Boltzmanna

Teraz zastanówmy się jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia cząstki o pędzie $\vec{p}_1$.

Dla układu o energii E oznacza to, że pozostałe $N-1$ cząstek ma energię $E - \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m}$.

Zatem:

$$\rho(\vec{p}_1) = \frac{V\ \Omega\left(E - \vec{p}_1^{\,2}/2m, V, N-1\right)}{\Omega(E, V, N)}$$

Korzystając z wyprowadzonego wzoru na $\Omega(E,V,N)$:

$$\rho(\vec{p}_1) = \frac{V^N\ \pi^{3(N-1)/2}\left(2mE - \vec{p}_1^{\,2}\right)^{(3N-4)/2}}{\left(3(N-1)/2 - 1\right)!} \cdot \frac{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}{V^N\ \pi^{\frac{3N}{2}}(2mE)^{\frac{3N-1}{2}}}$$

$$= \left(1 - \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}-2} \frac{1}{(2\pi m E)^{3/2}} \frac{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}{\left(3(N-1)/2-1\right)!}$$

Ze wzoru Stirlinga:

$$\frac{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}{\left(\frac{3(N-1)}{2}-1\right)!} \sim \left(\frac{3N}{2}\right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \rho(\vec{p}_1) \cong \left(\frac{3N}{4\pi m E}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3N}{2}\frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2mE}\right)$$

Używając: $E = \frac{3}{2} N k_B T$

$$\boxed{\rho(\vec{p}_1) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m k_B T}\right)}$$

Maxwell-Boltzmann

Uwaga:

Było: $$S(N,V,E) = N k_B \ln\left[V\left(\frac{4\pi m e E}{3N}\right)^{3/2}\right]$$

Nie jest ekstensywne!

$$S(\lambda N, \lambda V, \lambda E) = \lambda\left(S(N,V,E) + N k_B \ln\lambda\right) \neq \lambda S(N,V,E)$$

Poprawne wyrażenie na Ω:

$$\Omega(N,E,V) = \frac{V^N}{N!} \frac{2\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}(2mE)^{\frac{3N-1}{2}}$$

nierozróżnialność cząstek!

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

- o ile obecność $N!$ nie wpływa na energię, o tyle wpływa na potencjał chemiczny.

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = k_B \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m E}{3N}\right)^{3/2}\right]$$

- wymiarowość obj. fazowej $dp\,dq \sim \mathrm{kg\,m^2\,s^{-1}}$, żeby bezwymiarowe: dzielimy przez h - stała Plancka

$$\boxed{d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!}\prod_{i=1}^{N} d^3\vec{q}_i\, d^3\vec{p}_i}$$