Wykład 9

Więcej o zespole kanonicznym. Średnie a wielkości termodynamicze. Entropia.

Rodzaje zespołów w mechanice statystycznej

Zespół mikrokanoniczny: (*Microcanonical Ensemble*) charakteryzuje się stałą energią. **Przykład:** ciecz w termosie, substancja w bombie kalorymetrycznej.

Zespół kanoniczny: (*Canonical Ensemble*) pozostaje w kontakcie termicznym z otoczeniem (termostatem), tj. wymienia z nim energię, natomiast nie wymienia masy (cząstek) z otoczeniem. **Przykład:** gaz albo ciecz w zamkniętym słoju.

Zespół izotermiczno-izobaryczny: brak wymiany masy, stałe ciśnienie, wymiana termiczna.

Wielki zespół kanoniczny: (*Grand Canonical Ensemble*) pozostaje w kontakcie termicznym i może wymieniać masę (cząstki) z otoczeniem. **Przykład:** woda na koszuli wypranej i powieszonej do “wysuszenia” w lecie w Gainsville na Florydzie.

Prawdopodobieństwo realizacji stanu o energii ε_k w zespole kanonicznym

$$P_k = \frac{n_k}{\sum_{k=1}^{Z} n_k} = \frac{\exp\left(-\beta\varepsilon_k\right)}{\sum_{k=1}^{Z} \exp\left(-\beta\varepsilon_k\right)} = \frac{1}{Q}\exp\left(-\beta\varepsilon_k\right)$$

$$Q = Q\left(N, V, \beta\right) = \sum_{k=1}^{Z} \exp\left(-\beta\varepsilon_k\right)$$

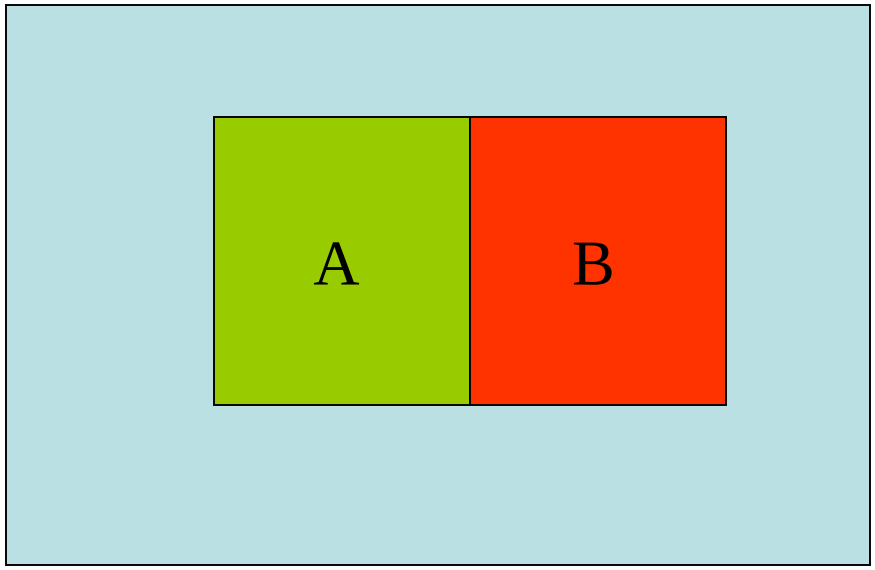
Q: ***suma statystyczna*** albo ***funkcja rodziału*** zespołu kanonicznego.

ln Q: ***funkcja charakterystyczna***

Mając prawdopodobieństwa poszczególnych stanów możemy obliczyć średnie wielkości mechanicznych i termicznych; te wartości średnie będziemy identyfikować z odpowiednimi wielkościami znanymi z termodynamiki fenomenologicznej.

Czy mnożnik β zależy od konkretnego układu?

Rozważmy dwa podukłady A i B będące w kontakcie termicznym jako jeden większy układ AB. Wyprowadzamy wyrażenie na najbardziej prawdopodobne liczby obsadzeń poszczególnych stanów.



$$\mathcal{N} = \frac{\mathcal{A}!}{n_1^A n_2^A \ldots n_{Z_A}^A} \times \frac{\mathcal{A}!}{n_1^B n_2^B \ldots n_{Z_B}^B}$$

$$\sum_{i=1}^{Z} n_i^A = \mathcal{A} \qquad \sum_{i=1}^{Z} n_i^B = \mathcal{A}$$

$$\sum_{i=1}^{Z_A} n_i^A \varepsilon_i^A + \sum_{i=1}^{Z_B} n_i^B \varepsilon_i^B = \mathcal{E}$$

$$\max \left[\begin{array}{l} \ln \mathcal{N} - \alpha_A \left(\sum_{i=1}^{Z_A} n_i^A - \mathcal{A} \right) - \alpha_B \left(\sum_{i=1}^{Z_B} n_i^B - \mathcal{A} \right) \\ - \beta \left(\sum_{i=1}^{Z_A} n_i^A \varepsilon_i^A + \sum_{i=1}^{Z_B} n_i^B \varepsilon_i^B - \mathcal{E} \right) \end{array} \right]$$

$$P_{ij} = \frac{n_i^A n_j^B}{\mathcal{A}^2} = \frac{\exp\left[-\beta\left(\varepsilon_i^A + \varepsilon_i^B\right)\right]}{Q_A Q_B} = \frac{\exp\left(-\beta\varepsilon_i^A\right)}{Q_A}\frac{\exp\left(-\beta\varepsilon_i^B\right)}{Q_B}$$

Zatem mnożnik β jest charakterystyką otoczenia (termostatu) a nie konkretnego analizowanego układu.

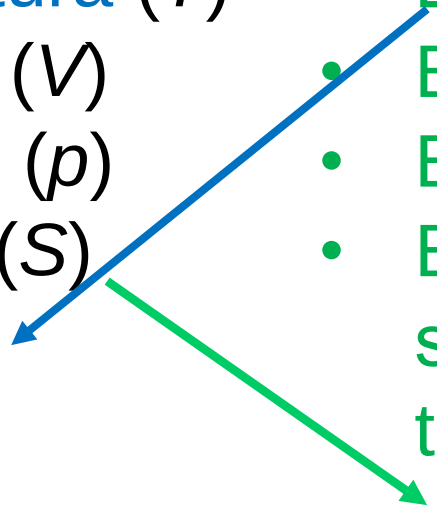
Zmienne stanu i funkcje stanu

Zmienne

- Temperatura (*T*)
- Objętość (*V*)
- Ciśnienie (*p*)
- Entropia (*S*)

Funkcje

- Energia wewnętrzna (*U* albo *E*)
- Entalpia (*H*)
- Energia swobodna (*F*)
- Entalpia swobodna, energia swobodna Gibbsa, potencjał termodynamiczny (*G*)



Zmiana funkcji stanu zależy tylko od stanu początkowego i końcowego a nie od drogi.

Zależności między funkcjami stanu

$$H=U+pV$$
$$F=U-TS$$
$$G=H-TS$$

Różniczka zupełna funkcji stanu

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{n,V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n,T} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,T} dn$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{n,p} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{n,T} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{p,T} dn$$

Zmienne stanu kontrolują dany układ

Układ izotermiczno-izochoryczny (zespół kanoniczny): *N, V, T*

Układ izotermiczno-izobaryczny (zespół izochoryczno-izobaryczny): *N, p, T*

Układ otwarty (wielki zespół kanoniczny): μ, *V, T* lub μ, *p, T*

μ – potencjał chemiczny

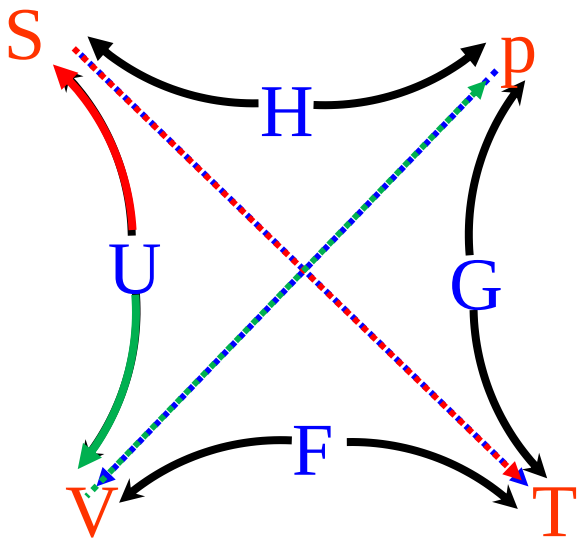
Równanie stanu: zależność między zmiennymi stanu

Np. $pV=nRT$ (równanie Clapeyrona)

Kwadrat Guggenheima: przepis na obliczanie pochodnych funkcji stanu

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$



Vicekonsul Urugwaju
Stary Hrabia Pafnucy
Gryzł Twarde Fistaszki

Średnia energia (równoważna energii wewnętrznej układu)

$$U \equiv \overline{E} = \sum_{i=1}^{Z} P_i \varepsilon_i = \frac{\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)}{\sum_{i=1}^{Z} \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)} = \frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\ln \sum_{i=1}^{Z} \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)\right] = \frac{-\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)}{\sum_{i=1}^{Z} \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)} = -\overline{E}$$

Ogólnie, wszystkie interesujące wielkości otrzymuje się przez odpowiednią “obróbkę” ln Q; nie trzeba w tym celu liczyć ich przez bezpośrednie sumowanie po stanach.

Ciśnienie

$$p \equiv \bar{p} = -\overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}} = \sum_{i=1}^{Z} P_i \left(-\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right) = -\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^{Z} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V}\left[\ln \sum_{i=1}^{Z} \exp\left(-\beta \varepsilon_i\right) \right] = \frac{-\beta \sum_{i=1}^{Z} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)}{\sum_{i=1}^{Z} \exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)} = \beta \bar{p}$$

Uwaga! Średnia pochodnej energii względem objętości nie jest tym samym co pochodna średniej energii względem objętości.

Pochodna średniej energii względem objętości

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)}{\sum_{i=1}^{Z} \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)}\right) =$$

$=Q$

$$\frac{Q\sum_{i=1}^{Z}\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} - \beta\varepsilon_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\right)\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right) - \sum_{i=1}^{Z}\varepsilon_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)\sum_{i=1}^{Z}\left(-\beta\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\right)\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)}{Q^2}$$

$$= \frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z}\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right) - \beta\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z}\varepsilon_i\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)$$

$$-\beta\left(-\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z}\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)\right)\left(\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z}\varepsilon_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)\right) = -\overline{p} + \beta\overline{Ep} - \beta\overline{E}\,\overline{p}$$

$$\frac{\partial \overline{p}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\sum_{i=1}^{Z} p_i \, exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)}{\sum_{i=1}^{Z} exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)} \right) = \qquad p_i = -\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}$$

$$\frac{Q\sum_{i=1}^{Z}\left(-p_i \varepsilon_i\right) exp\left(-\beta \varepsilon_i\right) - \sum_{i=1}^{Z}\left(-\varepsilon_i\right) exp\left(-\beta \varepsilon_i\right) \sum_{i=1}^{Z} p_i \, exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)}{Q^2}$$

$$= -\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z} p_i \varepsilon_i \, exp\left(-\beta \varepsilon_i\right) + \left[\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z} p_i \, exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)\right]\left[\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i \, exp\left(-\beta \varepsilon_i\right)\right] =$$

$$-\overline{Ep} + \overline{E}\,\overline{p} = -\left\langle\left\langle Ep \right\rangle\right\rangle = -cov\left(Ep\right)$$

Zatem mamy

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} = -\overline{p} + \beta\left(\overline{Ep} - \overline{E}\,\overline{p}\right) = -\overline{p} + \beta \frac{\partial \overline{p}}{\partial \beta}$$

To powinno nam przypomnieć pewną zależność z chemii fizycznej.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -p$$

wobec

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_\beta + \beta\left(\frac{\partial \overline{p}}{\partial \beta}\right)_V = -\overline{p}$$

Jeżeli przyjmiemy $\beta = k/T$ to mamy $\beta = \frac{1}{k_B T} \equiv \frac{1}{RT}$

$$\frac{\partial \overline{p}}{\partial \beta} = \frac{\partial \overline{p}}{\partial (k/T)} = -\frac{T^2}{k}\frac{\partial \overline{p}}{\partial T} = -\frac{T}{\beta}\frac{\partial \overline{p}}{\partial T}$$

Stąd

$$\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_\beta + \beta\left(\frac{\partial \overline{p}}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V}\right)_\beta - T\left(\frac{\partial \overline{p}}{\partial T}\right)_V = -\overline{p}$$

Dygresja: wyprowadzenie wzoru na pochodną energii wewnętrznej względem temperatury z zależności pomiędzy funkcjami stanu i parametrami stanu

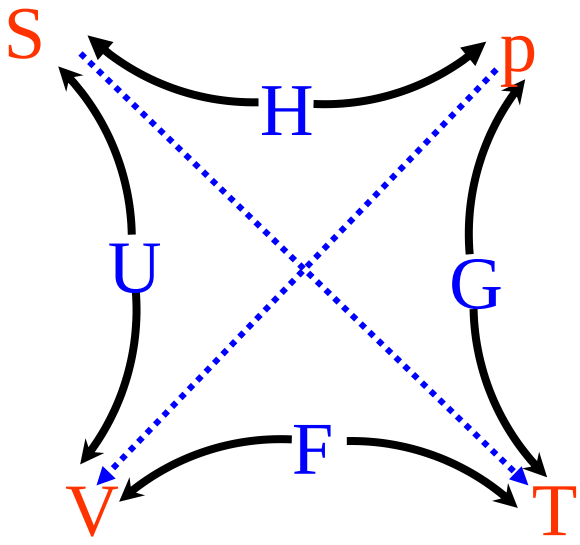
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dT\right] + \frac{p}{T} dV =$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right] dV =$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$



Vicekonsul Urugwaju
Stary Hrabia Pafnucy
Gryzł Twarde Fistaszki

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} =$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -p$$

Entropia

Rozważmy różniczkę funkcji charakterystycznej:

$$f\left(\beta, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_Z\right) = \ln Q = \ln \sum_{i=1}^{Z} \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_Z} d\beta + \sum_{i=1}^{Z} \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_i}\right)_{\beta, \varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_{i-1}, \varepsilon_{i+1}, \ldots, \varepsilon_Z} d\varepsilon_i$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_Z} = -\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right) = -\overline{E}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_i}\right)_{\beta, \varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_{i-1}, \varepsilon_{i+1}, \ldots, \varepsilon_Z} = -\frac{\beta}{Q} \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right) = -\beta P_i$$

$$df = -\overline{E}d\beta - \beta\sum_{i=1}^{Z} P_i d\varepsilon_i$$

$dE=\delta Q_{el}+\delta W_{el}$

$\delta Q_{el,odwr}$

$$d\left(f+\beta\overline{E}\right) = df + \overline{E}d\beta + \beta d\overline{E} = \beta\left(d\overline{E} - \sum_{i=1}^{Z} P_i d\varepsilon_i \right)$$

δW_{el}

Z termodynamiki $dS = \dfrac{\delta Q_{el,odwr}}{T}$

Zatem wielkość $d\left(f+\beta\overline{E}\right)$ należy identyfikować z różniczką entropii.

$$dS = k_B d\left(\ln Q + \beta\overline{E}\right)$$

$$S = k_B \ln Q + \frac{\overline{E}}{T} + const$$

$=0$

$$S = k_B \ln Q + \frac{\overline{E}}{T}$$

Energia swobodna

$$F = \overline{E} - TS = \overline{E} - k_B T \ln Q + T\frac{\overline{E}}{T} = -k_B T \ln Q$$

Mikroskopowa interpretacja ciepła i pracy.

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{Z} P_i \varepsilon_i \qquad d\overline{E} = \overbrace{\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i dP_i}^{\delta Q_{el}} + \overbrace{\sum_{i=1}^{Z} P_i d\varepsilon_i}^{\delta W_{el}}$$

Praca: zmiana energii mikrostanów bez zmiany ich obsadzeń.
Ciepło: zmiana obsadzeń mikrostanów bez zmiany ich energii.

Zestawienie wielkości termodynamicznych zespołu kanonicznego

$$U \equiv \overline{E} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$p \equiv \overline{p} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q$$

$$F = -k_B T \ln Q$$

Inne wyrażenie na entropię

$$S = k_B \ln Q + \frac{\overline{E}}{T} = k_B \ln Q + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{Z} \frac{\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)\varepsilon_i}{Q} =$$

$$k_B \ln Q + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{Z} \overbrace{\frac{\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)}{Q}}^{P_i} \left(-\frac{1}{\beta} \ln \left(\overbrace{\frac{\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)}{Q}}^{P_i} \right) - \frac{1}{\beta} \ln Q \right) =$$

$$k_B \ln Q - \frac{1}{\beta T} \sum_{i=1}^{N} P_i \ln P_i - \frac{1}{\beta T} \ln Q \sum_{i=1}^{N} P_i =$$

$$k_B \ln Q - k_B \sum_{i=1}^{N} P_i \ln P_i - k_B \ln Q = -k_B \sum_{i=1}^{N} P_i \ln P_i$$

Porównajmy z wyrażeniem na entropię w teorii informacji:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{N} P_i \ln P_i$$

$$H = -\sum_{i=1}^{n} P_i \log_2 P_i$$

Jak entropia zmienia się w czasie?

$$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_n \left(\frac{dP_n}{dt} \ln P_n - \frac{P_n}{P_n} \frac{dP_n}{dt} \right) = -k_B \sum_n \frac{dP_n}{dt} \ln P_n$$

$$\sum_n \frac{dP_n}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_n P_n = \frac{d}{dt} 1 = 0$$

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_m \left(|V_{mn}|^2 P_m - |V_{nm}|^2 P_n \right) \qquad |V_{nm}|^2 = |V_{mn}|^2$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_n \sum_m |V_{mn}|^2 (P_m - P_n) \ln P_n = -\frac{k_B}{2} \sum_n \sum_m |V_{mn}|^2 (P_m - P_n)(\ln P_n - \ln P_m)$$

$$\frac{dS}{dt} > 0$$

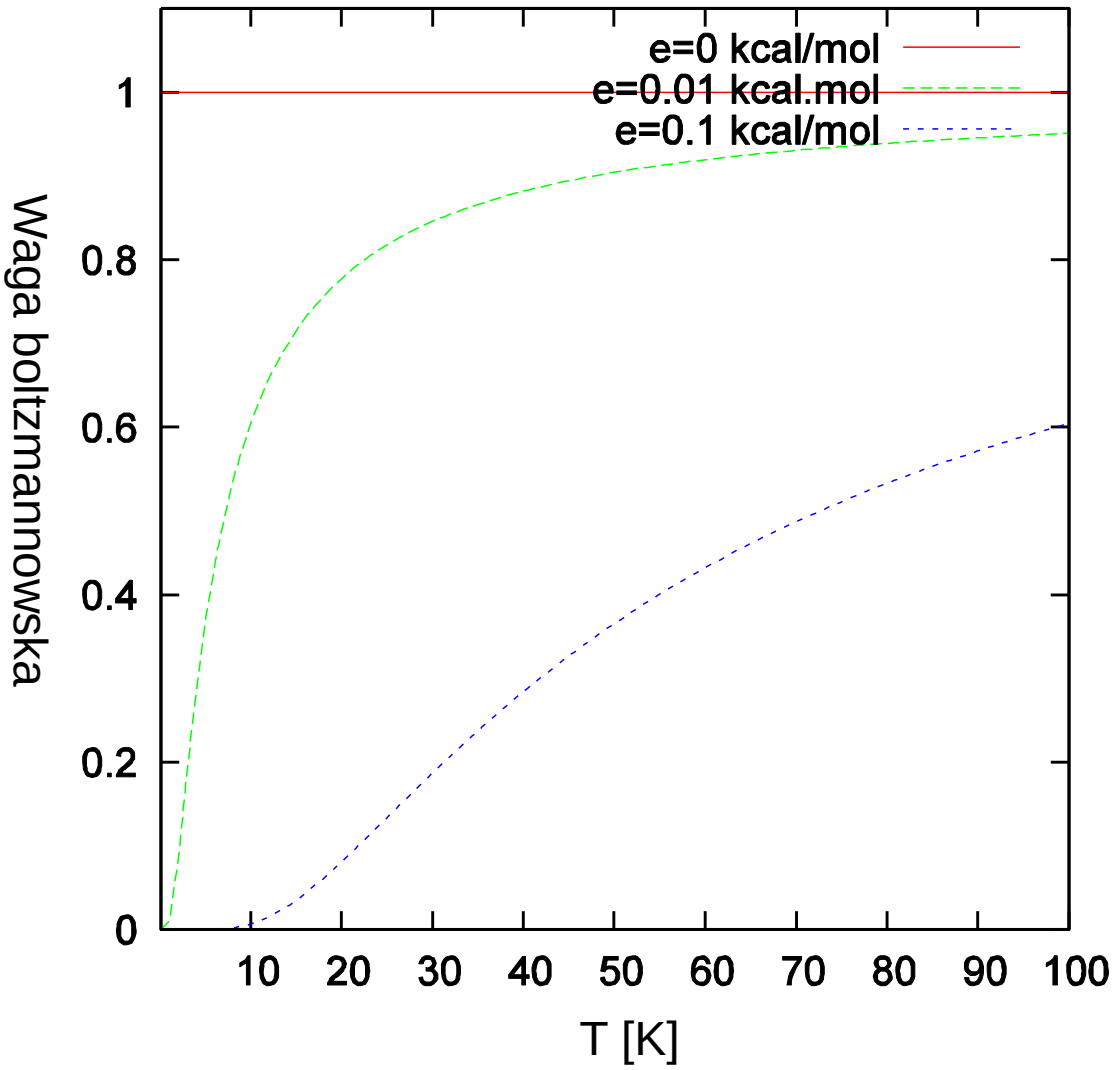
Entropia w T=0 K

$$S = k_B \ln Q + \frac{\overline{E}}{T} = k_B \ln \sum_n g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) + \frac{\overline{E}}{T}$$

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}\left[k_B \ln \sum_n g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) + \frac{\overline{E}}{T}\right] =$$

$$\lim_{T\to 0}\left[k_B \ln \sum_n g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) + \frac{1}{T}\frac{\sum_n g_n \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)}{\sum_n g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)}\right] =$$

$$\lim_{T\to 0}\left[k_B \ln\left(g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) + \sum_{n>0} g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)\right) + \frac{1}{T}\frac{g_0\varepsilon_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) + \sum_{n>0} g_n \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)}{g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) + \sum_{n>0} g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)}\right] \approx$$

$$\left[k_B \ln\left(g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)\right) + \frac{1}{T}\frac{g_0\varepsilon_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)}{g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)}\right] = k_B \ln g_0 - \frac{1}{T}\varepsilon_0 + \frac{1}{T}\varepsilon_0 = k_B \ln g_0 \approx 0$$

Wagi boltzmannowskie w funkcji temperatury