

Wykład 6

Równowaga cieplna mikrokanoniczna

Rozpatrzmy dwa odizolowane od otoczenia gazy o ustalonych V i N , rozdzielone przegrodą przepuszczającą tylko energię. Na wykładzie była przykładowa realizacja: przegroda jest tłokiem, który może się trochę przesuwać. Cząstki po obu stronach zderzają się sprężysto z tym tłokiem, przekazując lub odbierając energię. Imo bez sensu, bo taka przegroda nie zachowuje do końca objętości i może teoretycznie magazynować energię jak się rozpędzi, idk.

Potraktujemy energie gazów E_1, E_2 jako zmienne losowe i znajdziemy najbardziej prawdopodobne wartości. Z zasady zachowania energii $E_2 = E - E_1$, więc jest tylko jedna zmienna niezależna E_1 .

W układzie mikrokanonicznym $S = k \ln \Omega$, więc najbardziej prawdopodobny stan będzie maksymalizował całkowitą entropię. Szukamy więc stanu, dla którego

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0$$

Całkowita entropia jest sumą entropii gazów S_1, S_2 , więc

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

Otrzymujemy więc warunek

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

Lewa strona równa się $1/T_1$, prawa $1/T_2$. Można to potraktować jako alternatywną definicję temperatury. Łatwo się przekonać, że $\frac{\partial S}{\partial E}$ jest zmienną intensywną, tak jak powinno być.

Analiza ostrości maksimum

Liczba stanów o określonej energii $\Omega(E)$ proporcjonalna jest do $E^{3N/2}$. Gęstość prawdopodobieństwa E_1 jest więc proporcjonalna do

$$E_1^{3N_1/2} E_2^{3N_2/2} \sim (w(1-w)^{N_2/N_1})^{N_1}$$

gdzie $w = E_1/(E_1 + E_2)$. Każdy rozkład z określonym maksimum, podniesiony do dużej potęgi i unormowany przypomina deltę Diraca. Dla typowych wartości $N_1 \approx 10^{23}$ maksimum jest więc bardzo ostre, czyli prawdopodobieństwo znalezienia gazów w znacząco różnych temperaturach bardzo niskie.

Ciekawostka

Jeżeli energia na stopień swobody jest ograniczona (energia naładowanej cząstki ze spinem w polu magnetycznym np), przestaje obowiązywać $\Omega \simeq E^{3N/2}$, Γ ma maksimum, T może być ujemne.

Ciśnienie i potencjał chemiczny

Jeżeli powtórzymy taką samą analizę dla hipotetycznej przegrody pozwalającej na zmianę objętości przy ustalonych energiach i liczbach cząstek dostajemy

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}$$

Po lewej mamy p_1/T_1 , po prawej p_2/T_2 (przy ustalonej energii mamy $TdS = dQ = -dW = pdV$)

Dla przegrody pozwalającej na przepływ cząstek przy ustalonych energiach i objętościach dostajemy

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}$$

Po lewej jest $-\mu_1/T_1$, po prawej $-\mu_2/T_2$, μ to potencjał chemiczny.

Radosław

Definiujemy kilka wielkości będących transformacją Legendra energii wewnętrznej: Energia swobodna (Helmholtza, jest też Gibbsa) (free energy)

$$F(T, V, N) := U - TS$$

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV + \mu dN$$

Entalpia

$$H(S, p, N) := U - (-p)V = U + pV$$
$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Energia swobodna Gibbsa (w niektórych źródłach entalpia swobodna)

$$G(T, p, N) := U - TS + pV$$
$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Korzystając z ekstensywności U mamy

$$U(lS, lV, lN) = lU(S, V, N)$$

różniczkujemy traktując l jako funkcję, przyrównujemy wyrazy przy dl , dostajemy

$$U = TS - pV + \mu N$$

wstawiamy to do definicji G , dostajemy:

$$G = \mu N$$