

4.11 Mikrofysisk tolkning av S [LHL/7.11; YF 20.8] (49)

Mikroskopisk tilstand for N partikler er gitt ved posisjonene \vec{r}_i og impulsene \vec{p}_i ; $i=1, 2, \dots, N$.

Makroskopisk tilstand er gitt ved noen få termodynamiske variable p, V, T .

Anta Ω ulike mikrotilstander for en gitt makrotilstand, med lik sannsynlighet $1/\Omega$ (for enkelhets skyld).

Hvordan avhenger entropien S av Ω ?

- S øker med Ω (Jf. eks. med utvidelse av ideell gass: Flere mikrotilstander for N molekyler i volum $2V_0$ enn i volum V_0 .)
- S er ekstensiv (Jf. eks. med temperaturutjeining.)

1	2
---	---

$$S = S_1 + S_2$$

Ω_j = antall mikrotilst. i delsystem j ; $j=1, 2$

$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ = antall mikrotilst. totalt

Dermed:

$$S(\Omega) = S(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2)$$

som gjelder for logaritmer.

Enhet: $[S] = [Q/T] = J/K$; $[k_B] = J/K$

Boltzmanns definisjon:

$$S = k_B \ln \Omega$$

[På Boltzmanns gravstein: $S = k \ln W$; arbeid er jo A for Arbeit på tysk.]

Eks 1: Myntkast, $N=4$ og $N \gg 1$ mynter

$N=4$: $\Omega = 2^N = 2^4 = 16$ mikrotilstander

K = antall "krone" = 5 makrotilstander

K	Ω_K	P_K	} Mest sannsynlig med like mange kron og mynt.
0	1	$1/16$	
1	4	$1/4$	
2	6	$3/8$	
3	4	$1/4$	
4	1	$1/16$	

$$N \gg 1: \Omega_K = \binom{N}{K} = \frac{N!}{K!(N-K)!}$$

Smal sannsynlighetsfordeling sentrert om $K = N/2$.

E.eks: Hvis $N=10000$, hva er $\Omega_{5000}/\Omega_{5100}$, dvs
 $P(K=N/2)/P(K=\frac{N}{2}+\sqrt{N})$?

$$\begin{aligned} \ln n! &= \ln(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n) = \sum_{x=1}^n \ln x \approx \int_1^n \ln x \, dx \\ &= \int_1^n (x \ln x - x) = n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n \end{aligned}$$

$$\Omega_{5000} = 10^4! / (5000!)^2; \quad \Omega_{5100} = 10^4! / 5100! \cdot 4900!$$

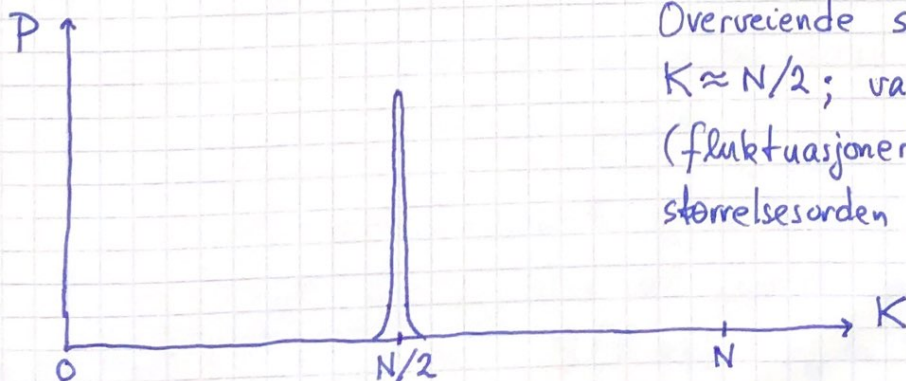
$$S_{5000}/k_B \approx 10^4 \ln 10^4 - 2 \cdot 5000 \cdot \ln 5000 = 6931.47$$

$$S_{5100}/k_B \approx 10^4 \ln 10^4 - 5100 \ln 5100 - 4900 \ln 4900 = 6929.47$$

$$\Rightarrow \frac{\Omega_{5000}}{\Omega_{5100}} \approx e^2 \approx 7.4$$

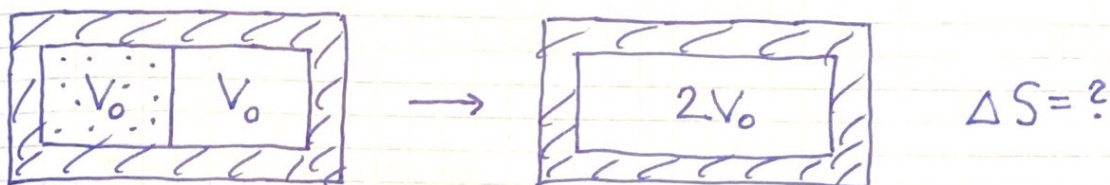
Med andre ord:

Overveiende sannsynlig med
 $K \approx N/2$; variasjoner
(fluktuasjoner) av
størrelsesorden \sqrt{N} .



Eks 2: Utvidelse av ideell gass, N molekyler

(51)



Løsning: Del volumet V_0 i M små delvolum $\Delta = V_0/M$ og spesifiser en gitt mikrotilstand ved hvilket delvolum hver partikkel befinner seg i.

$$\Rightarrow \Omega(V_0) = M^N ; \quad \Omega(2V_0) = (2M)^N \quad (*)$$

$$\Rightarrow \Delta S = S(2V_0) - S(V_0)$$

$$= k_B \ln(2M)^N - k_B \ln M^N$$

$$= Nk_B (\ln 2 + \ln M - \ln M)$$

$$= \underline{Nk_B \ln 2}$$

som med termodynamikk s. 48, evt. s. 45

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

med $T = T_0$ og $V = 2V_0$.

[(*) Med ideell gass, dvs punktpartikler uten innbyrdes vekselvirkning, er alle disse mikrotilstandene like sannsynlige.]

En siste kommentar: Kvantemekanisk system er i grunntilstanden (lavest mulig energi) når $T \rightarrow 0$. Hvis det kun er en grunntilstand, $\Omega = 1$, blir $S(T \rightarrow 0) = k_B \ln 1 = 0$.

Kinetisk teori

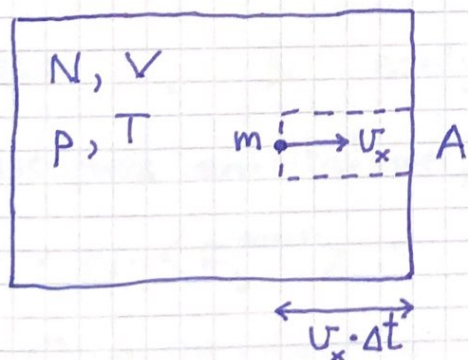
(52)

[PCH 9.1-9.5 + App.B ; LHL 14.1-14.3 ; YF 18.3-18.5]

9.1 Kinetisk gasteori, antagelser

- Lav tetthet, $V_{\text{molekyl}} \ll V/N = \text{tilgjengelig volum pr molekyl}$. OK ved normale betingelser:
 $V_{\text{molekyl}} \approx (3\text{\AA})^3$
 $\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p} \approx \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{10^5} \text{ m}^3 \approx (35\text{\AA})^3$
- Klassisk dynamikk, elastiske kollisjoner mot glatte vegger (impuls \parallel veggen bevart i kollisjon)
- Isotropi: ingen foretrukne retninger

9.3 Trykket i en ideell gass



$$N2: F_x = \frac{\Delta P_x}{\Delta t}$$

\Rightarrow Trykk mot veggen:

$$p = F_x / A = \Delta P_x / A \cdot \Delta t$$

Impuls overført fra gassmolekylene til A i løpet av Δt :

$$\Delta P_x = \underbrace{\frac{1}{2} N}_{\text{antall molekyler med } v_x > 0} \cdot \underbrace{\frac{A v_x \Delta t}{V}}_{\text{andel som treffer A i løpet av } \Delta t} \cdot \underbrace{2 m v_x}_{\text{overført impuls pr molekyl}}$$

Dermed: $p = \frac{N}{V} \cdot m \overline{v_x^2}$

Molekylene har en fordeling av hastigheter, så vi må bruke midlere (gjennomsnittlig) $\overline{v_x^2}$, dvs $\langle v_x^2 \rangle$.

Isotropi $\Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

$$\Rightarrow p = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle = \frac{N}{V} \cdot \frac{2}{3} \langle E_k^{\text{trans}} \rangle$$

siden midlere translasjonsenergi pr molekyl er

$$\langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Mikroskopisk tolkning av T :

$$p = N k_B T / V = 2N \langle E_k^{\text{trans}} \rangle / 3V$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T}$$

Dvs: T er et mål på molekylene's midlere translasjonsenergi.

Eks: C_V for edelgasser

Gass med enkeltatomer, slik at $E_k = E_k^{\text{trans}}$. Dermed:

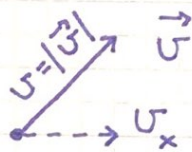
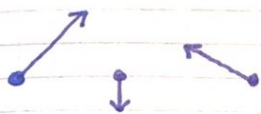
$$U = N \cdot \langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \partial U / \partial T = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R,$$

i samsvar med eksp. verdier (se s. 20)

9.2, 9.4, 9.5 Maxwells hastighetsfordeling

(54)



Hastighet: \vec{u}
Fart: $v = |\vec{u}|$
Komponenter: v_x etc

Fartsfordeling: $f(v) \cdot dv =$ andel molekyler med fart mellom v og $v+dv$
 $=$ sanns. for at et gitt molekyl har fart mellom v og $v+dv$

Komponentfordeling: $g(v_x) dv_x =$ sanns. for at gitt molekyl har x-komponent av \vec{u} mellom v_x og v_x+dv_x

Normering: $\int_0^\infty f(v) dv = 1$; $\int_{-\infty}^\infty g(v_x) dv_x = 1$

Hastighetsfordeling: $F(\vec{u}) d^3u =$ sanns. for hastighet i volumelement $d^3u = dv_x dv_y dv_z$ omkring \vec{u} .

Normering: $\int F(\vec{u}) d^3u = 1$

Med isotrop fordeling er $F(\vec{u}) = F(v)$; da er kulekoordin. hensiktsmessig:

$$d^3u = v^2 dv d\Omega = v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$$

Fartsfordelingen må tilsvare hastighetsfordelingen integrert over alle mulige retninger:

$$f(v) dv = \int_{\Omega} F(v) v^2 dv d\Omega = 4\pi F(v) v^2 dv$$

Middelverdier: $\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n f(v) dv$

$$\langle v_x^n \rangle = \int_{-\infty}^\infty v_x^n g(v_x) dv_x$$

Utleddning av F , g og f :

Vi antar (i tillegg til isotropi, $F(\vec{v}) = F(v)$)

statistisk uavhengige hastighetskomponenter. Da er

$$F(v) d^3v = \{g(v_x) dv_x\} \cdot \{g(v_y) dv_y\} \cdot \{g(v_z) dv_z\}$$

[Som ved f.eks. terningkast; $P(\text{bare 6-ere}) = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \dots$]

$$\Rightarrow F(v) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

Bare "gauss-funksjoner"

$$g(v_x) = a \cdot e^{-b v_x^2}$$

er brukbare. Da er $g(v_x)g(v_y)g(v_z) = a^3 e^{-b v^2} = F(v)$,
kun avhengig av $v = |\vec{v}|$, som forutsatt.

Fastlegger a og b med normering av $g(v_x)$,
samt at $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3 = k_B T / m$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} a e^{-b v_x^2} dv_x = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 a e^{-b v_x^2} dv_x = \frac{k_B T}{m}$$

Dvs, vi må løse noen gaussintegraler.