

Wykład 8 i 9

Hipoteza ergodyczna, rozkład mikrokanoniczny, wzór Boltzmannna

dr hab. Agata Fronczak, prof. PW

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska

1 stycznia 2017

Plan prezentacji

- 1 Prawdopodobieństwo termodynamiczne
- 2 Hipoteza ergodyczna Boltzmannna
- 3 Zespół mikrokanoniczny
- 4 Wzór Boltzmannna
- 5 Własności układów zamkniętych i izolowanych
- 6 Przykład: Prosty model paramagnetyka
- 7 Pytania kontrolne

Prawdopodobieństwo termodynamiczne

Makrostany i mikrostany

Każdy makroskopowo rozróżnialny stan układu nazywamy makrostanem.

Każdy makrostan może być realizowany na szereg mikroskopowych sposobów, tzw. mikrostanów.

- Chociaż mikrostany są z reguły nierozróżnialne dla obserwatora, z doświadczenia wynika, że ich liczby, W_i , odpowiadające konkretnym makrostanom, Γ_i , mają duży wpływ na własności układu.
- Im większa jest wartość W_i , tym bardziej jest prawdopodobny, z termodynamicznego punktu widzenia, stan makroskopowy Γ_i .

Prawdopodobieństwo termodynamiczne

Prawdopodobieństwem termodynamicznym makrostanu nazywamy liczbę mikrostanów realizujących dany stan makroskopowy.

Hipoteza ergodyczna Boltzmann

Hipoteza ergodyczna

Według tej hipotezy, wszystkie mikrostan realizujące dany makrostan są jednakowo prawdopodobne.

W zastosowaniu do układów termodynamicznych, które nie wymieniają cząstek i energii z otoczeniem (tzn. zamkniętych i izolowanych) hipoteza ta definiuje tzw. mikrokanoniczny zespół statystyczny.

Zespół mikrokanoniczny

Zespół mikrokanoniczny

to zespół statystyczny wykorzystywany do opisu termodynamicznych własności układów zamkniętych i izolowanych, które są w stanie równowagi termodynamicznej.

Zgodnie z hipotezą ergodyczną, stan takiego układu jest z równym prawdopodobieństwem dowolnym ze stanów mikroskopowych zgodnych z warunkami makroskopowymi.

Rozkład mikrokanoniczny

Gdy mikrostan układu mają charakter dyskretnej zmiennej losowej, wtedy rozkład prawdopodobieństwa mikrostanów ma postać:

$$P(\Omega) = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{dla } \Omega \in \Gamma \\ 0 & \text{dla } \Omega \notin \Gamma \end{cases}, \quad (1)$$

gdzie W jest liczbą mikroskopowych realizacji układu, tzn. takich mikrostanów Ω , które realizują zadany stan makroskopowy Γ .

Gdy natomiast mikrostan są ciągłymi zmiennymi losowymi, wtedy równ. (1) odpowiada gęstości prawdopodobieństwa mikrostanów, zaś W nosi nazwę *objętości przestrzeni fazowej*.

Niezależnie od tego, czy Ω ma charakter dyskretny, czy ciągły, wzór (1) jest często nazywany rozkładem mikrokanonicznym.

Statystyczna definicja entropii - wzór Boltzmannna

Wzór Boltzmannna

Według tego wzoru, entropia układu termodynamicznego w makroście Γ zależy jedynie od jego prawdopodobieństwa termodynamicznego W :

$$S = k_B \ln W, \quad (2)$$

gdzie $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$ jest uniwersalną stałą fizyczną, która nosi nazwę stałej Boltzmannna.

- Wzoru (2) nie da się wyprowadzić w oparciu o żadne ogólne teorie. Jego prawdziwość została bezpośrednio potwierdzona jedynie w kilku układach termodynamicznych.
- Za prawdziwością tego wzoru przemawiają jednak uzyskane przy jego pomocy, ważne wyniki teoretyczne.
- Nie bez znaczenia jest również to, że funkcja stanu zdefiniowana przy pomocy równ. (2) ma takie same własności, jak entropia termodynamiczna (m.in. osiąga maksimum w makroście równowagowym, któremu odpowiada największe prawdopodobieństwo termodynamiczne W).

Własności układów zamkniętych i izolowanych

Dysponując ścisłym wyrażeniem na entropię układu termodynamicznego, tj. wzorem Boltzmanna, można wyznaczyć różne parametry makroskopowe charakteryzujące stan tego układu.

Na przykład, gdy entropia badanego układu (przez liczbę mikrostanów) zależy od energii wewnętrznej E , liczby cząstek N i objętości V (tak, jak w gazie doskonałym), wtedy z podst. równ. termodyn. w postaci różniczkowej można wyznaczyć:

temperaturę układu:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}, \quad (3)$$

ciśnienie:

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}, \quad (4)$$

potencjał chemiczny:

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}. \quad (5)$$

Przykład: Prosty model paramagnetyka

Przykład 4.3

Po raz kolejny rozważmy prosty model paramagnetyka, składającego się z N niezależnych momentów magnetycznych, które mogą przyjmować tylko dwa kierunki: zgodny z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego B lub przeciwny do niego.

Przestrzeń stanów tego modelu została szczegółowo omówiona w przykładach 3.2 oraz 3.6 (patrz skrypt do wykładu).

W tym przykładzie, naszym celem jest sprawdzenie, czy rozważany model spełnia prawo Curie-Weissa, według którego magnetyzacja paramagnetyka jest proporcjonalna do pola magnetycznego i odwrotnie proporcjonalna do temperatury:

$$M \propto \frac{B}{T}. \quad (6)$$

Pytania kontrolne

- 1 O czym mówi hipoteza ergodyczna?
- 2 Co to jest rozkład mikrokanoniczny i do opisu jakich układów się go wykorzystuje?
- 3 Podaj i omów wzór Boltzmanna.