

Statistikus termodinamika

(1)

A statistikus eloszlás

n tárgy (rendszert) : sokaság
mindegyik elemét b_1, b_2, \dots, r számú tulajdonság jellemzi

Pl.: Föld lakossága, b_i : gyermekek száma

Annak esélye, hogy valakinek b_i gyermeke van:

$$P_i(b_i) = \frac{n_i(b_i)}{n} = \frac{n_i(b_i)}{\sum n_i(b_i)} \leftarrow b_i \text{ értékkel bíró elemek száma}$$

$$\sum P_i(b_i) = 1$$



A b -től függő F tulajdonság várható értéke:

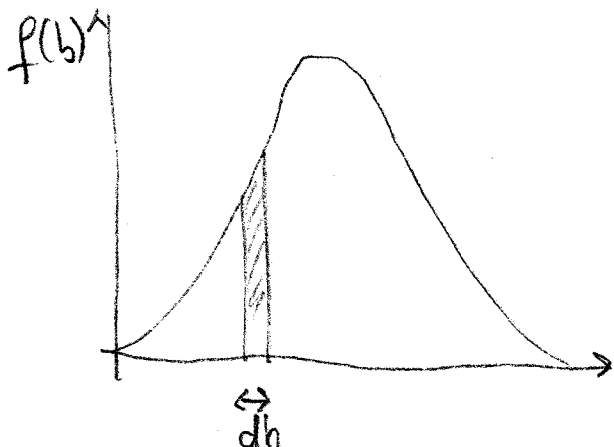
$$\langle F(b) \rangle = \sum_i F_i(b_i) P_i(b_i) \quad \text{sokaság átlag}$$

Általánosított helyi tulajdonságok. (ld. hőmérséklet)

Ha b tulajdonság folytonos, nagyon sok, egymáshoz közeli, elrejtett értéke van.

Annak esélye, hogy a b értéke a $(b, b+db)$ intervallumba esik:

$$P_b \cdot db = \frac{f_b(b) db}{\int f_b(b) db}, \quad \underline{f_b(b) \text{ esély sűrűség függ.}}$$



P_b és f_b csak egy konstans
körülfelbontva kioldható

b és c tulajdonság független, ha

$$f(b, c) = f_b(b) \cdot f_c(c)$$

Postulátumok

1. Többféle megfigyelésről van tapasztalatunk.
Ez a legkevésbé valószínű, mindegy, hogy mi volt a
m. k. kardiális állapot. Mivel már a m. k. nem
elismertünk, hogy bizonyos indult, az azonos
specifikus van. (Ez az azonos a termodinamika
szabályai szerint néhány matematikai módszer segítségével
vel elhelyezhető.)
-

Egy mikroállapotban Q fizikai mennyiség értéke: Q_i
Egy mikroállapotban való tartózkodás valószínűsége: w_i
(Tegyük fel, hogy több mikroállapot is lehet, ami megvalósítható
 $Q_i - t$.)

w_i definíciója: $w_i = \lim_{I \rightarrow \infty} \frac{\Delta t_i}{I}$

Δt_i az az idő
tartomány, amelyben
a m. k. Q_i
idejében az i
állapotban van.

Szórásérték: $\bar{Q} = \sum_i w_i Q_i$

Elvárás: a m. k. a közepes értékű megfigyelhető.

Átlag az időtartományban meghatározható nagyság:

$$\bar{Q}^t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T Q(t) dt$$

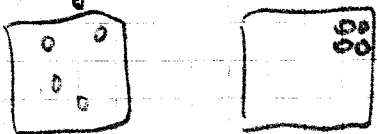
Elvárás: a m. k. megfigyelhető, mert nem mindig
megfigyelhető a mikroállapotok időbeli változását.
(MD ezt vizsgálja.)

Ez a m. k. idő alatt a k. k. azonos értékű valószínűségi
Másképpen: azonos idő alatt a m. k. felvétel
valószínűségi mikroállapotát valószínűségi operációval.

Botman 1871. engedélyes hipotézis

Máig bizonyítottan, és a legjelölésű elvi
kérdés az elmélet.

A egyszerűbb állítást, hogy a n -bány mikróállapotok
lehetőleg koreláció jót, bizonyítottak.

2. Egyszerűsítés minden lehetséges mikróállapot
egyszerűsítés. 

Első pillan-
takra meglesz.

Az a mikróállapot lesz a legvalószínűbb, amelyet
a legkisebb félékessé tudunk megvalósítani
mikróállapotokból.

Γ a lehetséges mikróállapotok száma (term. val. séj)

Egyszerűsítés állapot: a legvalószínűbb állapot: $\max \Gamma$

Zárt n -ben egy folyamatot vizsgálunk, amelyet az
egyszerűsítésbe mutatnak. Valószínűleg az jellemzőt,
amely extenzív, és egyszerűben maximuma van:

$$S = S(\Gamma)$$

Mi a fiz. alanya?

Két n : S_1, Γ_1 és S_2, Γ_2 (Fix: E, N, V)

Egyszerűsítés elv: $S = S_1 + S_2$

Az egyik n -ben mikróállapotok a másik n -ben Γ_2
mikróállapotok között, ezt az egyszerűsített

rendszere: $\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$

$$S(\Gamma_1 \cdot \Gamma_2) = S(\Gamma_1) + S(\Gamma_2)$$

Megoldás:

$$S = k \cdot \ln \Gamma$$

és a Boltzmann ellent

Boltzmann egyenlet

Hidat tekintve a termodinamika (S) és az anyag
közvetlenül természetre épülő stat. mech. képlet.

Rögzített E, N, V esetén elvileg Γ -t ki tudjuk
számolni a kvantummechanikából.

A gyakorlatba nem, mivel nem a stat. mech., hanem
hogyan tudjuk megírni megírni.

Egyenletben S egyértelmű függvénye E, N, V -nek:

$$S = S(E, N, V)$$

Növelve E -t, N -t vagy V -t, a Ω -nak mindig
több véletleni lehetősége lesz, hogy hogyan
osztódjon meg a rendelkezésre álló energia \rightarrow
 $\rightarrow \Gamma$ nőni fog $\rightarrow S$ is nőni fog.

Az $S(E, N, V)$ fgv. mit monoton és így invertálható:
 $E = E(S, N, V)$

Tudni az egy termodinamika levezethető, több válto-
zós függvénytan a la Menáros Lajos

Nagy vonalakban:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N, V} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V} dN$$

Az energia homogén elsőrendű állagot fog.

dE teljes differenciál

A deriváltak:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N, V} \quad \text{hőmérséklet}$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} \quad \text{nyomás}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} \quad \text{kemény: potenciál}$$

Art kéne valahoggy bebizonygolni, hogy ez a definíció megfelel a termodinami fogalmainak.

Hoggy viselkedik a hővesztés pl.?

1. Egység: k birtosítja T kelvinben jön elő
2. Termikus egyensúlyba két m. hőmérséklet között.

Két rész: $\Gamma_1, S_1, \Gamma_2, S_2$

Kontakt: energia folyhat Γ_1 nő, Γ_2 csökken

Egyensúlyban energia nem folyik tehát eleven

$\Gamma_1 \cdot \Gamma_2$ vagy $S_1 + S_2$ maximum volt.

$$\left. \begin{aligned} \delta E_1 &= T_1 \cdot \delta S_1 \\ \delta E_2 &= T_2 \cdot \delta S_2 \end{aligned} \right\}$$

Energia megmarad: $\delta(E_1 + E_2) = 0$

$$T_1 \cdot \delta S_1 + T_2 \cdot \delta S_2 = 0 \quad (*)$$

Ile $S_1 + S_2$ eleven maximum volt, akkor a teljes S

$$\text{nem változik: } \delta S = \delta(S_1 + S_2) = \delta S_1 + \delta S_2 = 0 \quad (**)$$

$$\delta S_1 = -\delta S_2 = \delta S \quad (*) \text{-ba:}$$

$$T_1 \cdot \delta S - T_2 \cdot \delta S = 0$$

$$\boxed{T_1 = T_2}$$

Hasonlóan megmutatható, hogy mechanikai egyensúlyban a nyomások, kémiai egyensúlyban a kémiai potenciálok egyenlők.

Látás, hogy az állapot egyértelmű meghatározható:

$$\left. \begin{aligned} T(S, V, N) &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \\ p(S, V, N) &= \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} \end{aligned} \right\}$$

S -et kiküszöbölve megkapjuk $p(T, V, N)$ -t.

Nem ez a legegyszerűbb mód, de érdekesebb lehet az is az a fontos most.

Gibbs - egyenlet (master - egyenlet):

$$\boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN}$$

Elsőrendű homogén függvény: Euler - egyenlet (Lagrange)

$$\boxed{E = TS - pV + \mu N}$$

Emtörténet a szokásos hőkapcsolat, hogy nem merítjük S -et vagy bármilyen más terméket változóként, és definiáljuk a hőtérfelet energiájáig.

Maxwell relációk kapcsolatát teremtünk a hőtérfelet deriváltak között. pl.:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \text{az első mérhető}$$

A laprelőben az volna a feladatunk, hogy megpróbáljuk az állapotok Γ számát a mu. egy egyszerű állagotéba nehéz rögzített állapotok között mellé.

Ebben a számolásba nem kell túl pontosan lenni:

$$\Gamma \sim 10^N \quad N \text{ a részecskék száma.}$$

Még ha N -szer, azaz 10^{23} -szor több állapot számolunk is meg (sőt sem tökéletes a la Goodstein)

a hiba S -ben:

$$10^{23} \cdot 10^{10^{23}} = 10^{(10^{23} + 23)}$$

A hiba a logaritmusban elhanyagolható.

A stat. mech. valódi feladata nem is annyira megpróbálni az állapotok számát, mint inkább megtalálni a módot, hogy kényelhesük el azt hogy meg tudjuk számolni.

Majd meglátjuk.

2. dőadás

Ismétlés:

Alapfeladat:

Az adott problémára felírni az összes kvantummechanikai és meghatározni, hogy van-e megoldás.

Erdet a megoldást meghatározni:

- részecske tömege (tölszámítás: potenciál)
- külső térmező (doboz alakja, térfogat, külső erő, mint gravitáció, elektromágneses tér)

Példa:

Ideális gáz: felírjuk egy részecske állgostekét, mindegyik adott energiával. Adott számú részecske, hányféle módon töltethetjük be az állgostekét, úgy hogy a teljes energia fix?

Ha a részecske másképp matematikusan, a feladatot elvégezhetjük.

(Feladatot nem mindig megnevezni az állgostekét, hanem interpretálni őket.)

A probléma újrafogalmazása:

Térjünk át N, V, E skemaságra és szjára, ahol a hőmérséklet az állandó.

Fix: N és V

Mikrokauonikus (N, V, E) rendszer esetén (izolált rendszer) esetén $S = k \ln \Gamma$ -val entropiát definiálva a termodinamika levezethető: $E = E(S, V, N)$ vagy $S = S(E, V, N)$ egyensúlyban.

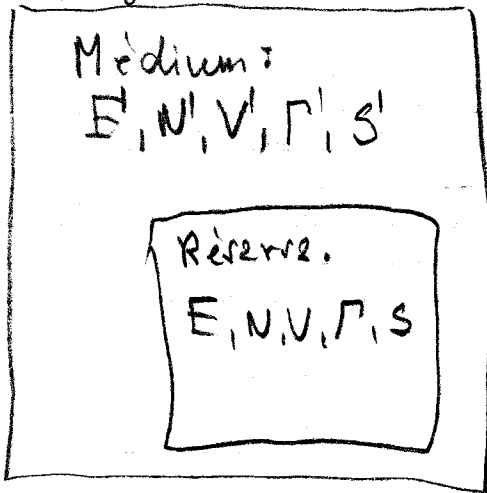
A termodinamikai argumentáció's közbenső következt abból, hogy az állapotok megválasztása (elválasztás) lehetősége, anélkül, hogy megfűtődés volna.

A végző lépés a termodinamika a kvantummechanika átalakításában: megválasztani az állapotokat, pontosabban: különböző technikákat találni, hogy elkerüljék a megválasztást.

Jobbán megválasztani a termodin. tulajdonságokat megválasztani T és/vagy μ , mint E függvényében. Keressük az $F(T, V, N)$ ill az $\Omega(T, V, \mu)$ függvényeket direkt a kvantummechanikai megoldások függvényében.

T és μ -t való igaz tudják rögzíteni, ha definiáljuk egy mediumot, amivel a ringelt rendszer egyensúlyban van.

Teljes rendszer: $E_0, N_0, V_0, \Gamma_0, S_0$ fix



Teljes nr. egyensúlyban

Ha a résznr. egyensúlyban van a médiummal:

$$\Gamma \cdot \Gamma' = \Gamma_0$$

$$S + S' = S_0$$

Megjegyzés:

A résznr. olyan kicsi, hogy a fluktuációk során (E ill. N) a médium T, μ -je nem változik:
 minden lehetséges α állapotra (résznr. állapotok):

$$E_\alpha \ll E_0$$

$$N_\alpha \ll N_0$$

Azok az állapotok, melyek megvalósulnak a fent feltételek mellett olyan kevésbé vannak, hogy eldőlhetjenek. Így S', E', N' nem nagyon függnek E_α, N_α -tól így deriváltjaik állandóak tekintetűk:

$$\frac{\partial E'}{\partial S'} = T = \text{const.}$$

$$\frac{\partial E'}{\partial N'} = \mu = \text{const.}$$

Rögzítésül legyen, hogy a résznr. α állapotban van.

E_α, N_α fix

Az állapotok miatt, amelyben a médium lehet

akkor: Γ_α

Annak valószínűsége, hogy a rendszert α állapotban találjuk:

$$w_\alpha = \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0}$$

kedvesi eset
örvsz eset

Nem ugyan mindegyik α -ra!

f egy fixen meg. melynek értéke α állapotban: f_α
Sokaságátlaga:

$$\bar{f} = \sum_\alpha w_\alpha f_\alpha$$

azaz a normált α -p feltétellel, hogy $\sum w_\alpha = 1$.

A médium entropiája:

$$S'_\alpha = S'(E_0 - E_\alpha, N_0 - N_\alpha) = k \cdot \log \Gamma'_\alpha \quad (\forall \text{ fixed})$$

Felhasználva, hogy $S_0 = k \cdot \log \Gamma_0$:

$$S_0 - S'_\alpha = -k \log \frac{\Gamma'_\alpha}{\Gamma_0} = -k \log w_\alpha \quad (\otimes)$$

Ha nem a reiner. entropiája (az \emptyset), de átlagolva megkapjuk a reiner. egyensúlyi entropiáját:

$$\begin{aligned} S &= \overline{S_0 - S'_\alpha} = S_0 - \overline{S'_\alpha} = -\overline{k \log w_\alpha} = \\ &= \sum_\alpha w_\alpha (-k \log w_\alpha) \end{aligned}$$

\otimes -ből:

$$w_\alpha = \exp\left(-\frac{S_0 - S'_\alpha}{k}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{S'_\alpha}{k}\right) \quad A \text{ áll.}$$

$$\begin{aligned}
 S'_\alpha &= S'(E_0 - E_\alpha, N_0 - N_\alpha) = \\
 &= \underbrace{S'(E_0, N_0)}_{\text{all.}} - \underbrace{\left(\frac{\partial S'}{\partial E}\right)_{V, N}}_{\frac{1}{T}} \cdot E_\alpha - \underbrace{\left(\frac{\partial S'}{\partial N}\right)_{V, E}}_{-\frac{\mu}{T}} \cdot N_\alpha = \\
 &= \text{const.} - \frac{E_\alpha}{T} + \frac{\mu N_\alpha}{T}
 \end{aligned}$$

Behälter i fre $w_\alpha = A \cdot e^{S'_\alpha/k}$ - ba :

$$w_\alpha = B \cdot \exp\left(-\frac{E_\alpha - \mu N_\alpha}{kT}\right)$$

$$1 = \sum_\alpha w_\alpha = B \cdot \sum \exp[\] - \text{böl} : B = \frac{1}{\sum_\alpha \exp[\]}$$

Pl.:

Altlopes N:

$$N = \frac{\sum_\alpha N_\alpha \exp[\]}{\sum_\alpha \exp[\]}$$

Altlopes E

$$E = \frac{\sum_\alpha E_\alpha \exp[\]}{\sum_\alpha \exp[\]}$$

Er szép, de a célunk E ill. N meghatározása miatt -

$$S = -k \sum w_\alpha \log w_\alpha = -k \sum w_\alpha \underbrace{\left(\log B - \frac{E_\alpha}{kT} + \frac{\mu N_\alpha}{kT}\right)}_{\log w_\alpha} =$$

$$= -k \log B \underbrace{\sum w_\alpha}_1 + \frac{1}{T} \underbrace{\sum w_\alpha E_\alpha}_E - \frac{\mu}{T} \underbrace{\sum w_\alpha N_\alpha}_N =$$

$$= -k \log B + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} = S \quad \text{Innen:}$$

$$kT \log B = E - TS - \mu N = F - \mu N = -\Omega$$

B-t beírón:

$$\Omega = -kT \log \sum_{\alpha} \exp\left[-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{kT}\right]$$

Ha N -et állandó fixálni μ helyett (kanonikus m.), akkor:

$N_{\alpha} = N$ minden α -ra.

$$\begin{aligned} \Omega &= -kT \log \left[\exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \cdot \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{kT}\right) \right] = \\ &= -\mu N - kT \log \sum_{\alpha} \exp(-E_{\alpha}/kT) \end{aligned}$$

$$F = \Omega + \mu N = -kT \log \sum_{\alpha} \exp(-E_{\alpha}/kT)$$

Definiálva a kanonikus és nagykanonikus partíciós függvényeket:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\alpha} \exp(-E_{\alpha}/kT) \quad (\mathcal{Q})$$

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}}{kT}\right) \quad (\mathcal{E})$$

Ezrekkel kifejezve:

$$F = -kT \log Z$$

$$\Omega = -kT \log \mathcal{L}$$

Er a levezetés a statisztikus mechanika meggyőző
Egységeiben a m. minden állapotok egyformán
valószínű (postulátum).

A rendszer állapotai azonban nem egyformán
valószínűek.

Minél több E-je van a rendszernek, annál
kevésbé van a médiumnak, így annál kevésbé
valószínű az állapot. $w_x = \frac{\Gamma_x}{\Gamma_0}$

A rendszer egyensúlyát a médium állítja be a
hővesztés ill. a kényszer potenciálján
keresztül.

A levezetés így kapjuk, hogy azt várjuk:
mit csinál a médium, nem azt:
mit csinál a rendszer.

Fontos: w_x annak a valószínűsége, hogy a
m. x állapotban van. nem annak,
hogy E_x az energiája

$w_x = C \cdot \exp(-E_x/kT)$ monoton csökken E_x -val,
amint $E_x = 0$ lesz a legvalószínűbb állapot?

Megoldás: degenerált állapotok: $g(E_x)$ az E_x
energiára tartozó állapotok száma

Először az E_α energiájú állapotban való tartózkodás valószínűsége:

$$w(E_\alpha) = g(E_\alpha) \cdot w_\alpha$$

A médium állapotainak száma, amikor a részecske energiája E_α : $\Gamma'_\alpha = \Gamma'_\alpha$ (ugyan, mint előttem).

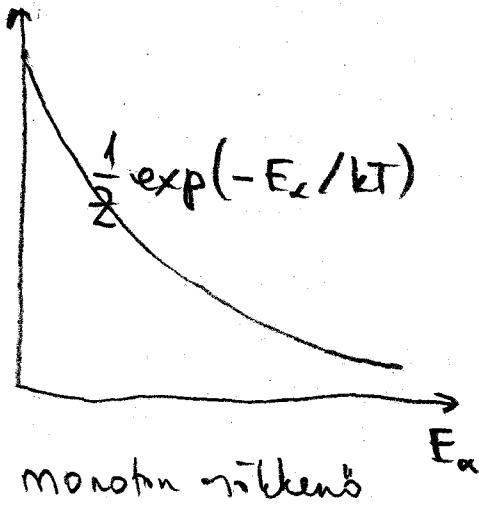
De: a részecske $g(E_\alpha)$ valószínűsége van, így a teljes valószínűsége: $g(E_\alpha) \cdot \Gamma'_\alpha$ az állapotok száma, ha az van rögzítve, hogy a részecske energiája E_α . Így:

$$w(E_\alpha) = \frac{g(E_\alpha) \Gamma'_\alpha}{\Gamma_0}$$

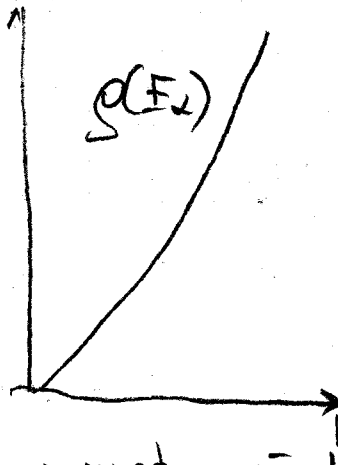
Itt nem ugyanígy, mint előttem, levezethető a formula, csak a kiindulóval, hogy nem állapotok, hanem energiák szerepelnek:

$$w(E_\alpha) = \frac{1}{Z} g(E_\alpha) \cdot \exp(-E_\alpha/kT), \text{ ahol}$$

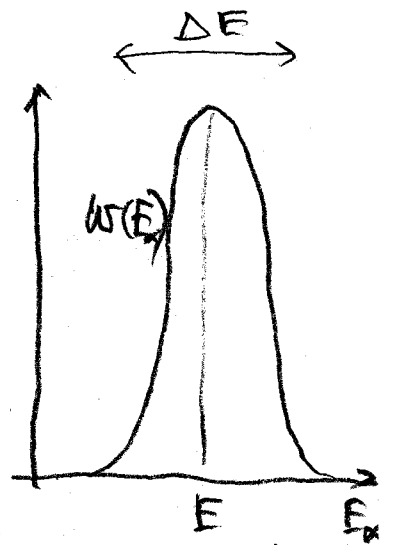
$$Z = \sum_{E_\alpha} g(E_\alpha) \exp(-E_\alpha/kT)$$



monoton csökkenő



monoton növekvő,
minél több az
energia, annál
több a lehetséges
a degeneráció



a valószínűség
maximuma
van $E_c = E$ -ben
az átlagos
energia

