Κεφάλαιο 2: Βασικές αρχές της στατιστικής φυσικής- Μικροκανονική- Κανονική κατανομή (Boltzmann)

Ανακεφαλαίωση (Με τι ασχοληθήκαμε)

Δώσαμε τις έννοιες της ***μακροκατάστασης***, της ***μικροκατάστασης*** και του ***στατιστικού βάρους*** $\boldsymbol{\Omega}$ (το αριθμό δηλαδή των μικροκαταστάσεων που αποτελούν μια μακροκατάσταση) ενός συστήματος. Σαν ένα απλό παράδειγμα του τι σημαίνει το Ω και τι πληροφορία μπορεί να μας δώσει, μελετήσαμε ένα σύστημα με σπιν $\frac{1}{2}$ (απλό μοντέλο παραμαγνητικού στερεού). Διαπιστώσαμε ότι το στατιστικό βάρος είναι μέτρο της τάξης ή αταξίας του συστήματος.

Δώσαμε τα αξιώματα των ίσων εξ ορισμού πιθανοτήτων και της ισορροπίας ενός μονωμένου συστήματος.

Ορίσαμε την εντροπία στατιστικά, σε όρους του στατιστικού βάρους και στην συνέχεια ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (αρχή αύξησης της εντροπίας, Clausius) έγινε πλέον ξεκάθαρος, όταν εκφράστηκε με όρους της εντροπίας που έχει οριστεί με αυτόν τον τρόπο.

Έχοντας πάρει έναν ικανοποιητικό ορισμό της εντροπίας ορίσαμε, την απόλυτη (ανεξάρτητη από τις ιδιότητες οποιουδήποτε ιδιαίτερου συστατικού του συστήματος) θερμοκρασία, την πίεση και το χημικό δυναμικό.

Μελετήσαμε την ισορροπία συστήματος μέσα σε δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T (κατανομή Boltzmann -Κανονική κατανομή)

Αποδείξαμε την γενικότερη έκφραση της εντροπίας συναρτήσει της πιθανότητας p_r και που είναι η: $S = -k_B \sum_r p_r \ln p_r$.

Μετά από την μελέτη αυτού του κεφαλαίου πρέπει να ξέρουμε:

- Τι σημαίνουν οι όροι ΜακροΚατάσταση και μικροΚαταστάσεις ενός συστήματος.
- Τα αξιώματα της στατιστικής φυσικής:
  - Των ίσων εξ ορισμού πιθανοτήτων
  - Της ισορροπίας
- Τι είναι το στατιστικό βάρος Ω μιας Μακροκατάστασης και πως μπορούμε να το υπολογίζουμε.
- Να χρησιμοποιούμε την προσέγγιση Stirling για το φυσικό λογάριθμο του παραγοντικού των μεγάλων αριθμών.
- Ότι για τα συστήματα με αριθμούς σωματιδίων σε αυτήν την τάξη μεγέθους, η πλέον πιθανή μακροκατάσταση (αυτή με τις περισσότερες μικροκαταστάσεις), είναι μια εξ ολοκλήρου καλά καθορισμένη, σταθερή θερμοδυναμική κατάσταση.
- Ότι η τάση των φυσικών συστημάτων να εξελίσσονται προς την πιο πιθανή μακροκατάσταση, είναι η φυσική βάση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής.
- Ότι η εντροπία S μιας δεδομένης μακροκατάστασης σχετίζεται με το στατιστικό βάρος Ω της μακροκατάστασης με την: $\boldsymbol{S=k_B \ln\Omega}$. Να έχουμε καταλάβει γιατί η σχέση πρέπει να είναι λογαριθμική.
- Ότι η παραπάνω έκφραση είναι ουσιώδους σημασίας καθώς συνδέει την στατιστική φυσική με την θερμοδυναμική (τον μικρόκοσμο με τον μακρόκοσμο).
- Ότι για οποιαδήποτε φυσική διαδικασία, οι συνθήκες ισορροπίας αντιστοιχούν στην μεγιστοποίηση της εντροπίας του σύμπαντος.
- Τα φυσικά επιχειρήματα που οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι η εντροπία, η θερμοκρασία και η εσωτερική ενέργεια ενός φυσικού συστήματος συσχετίζονται με την: $\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$. Να ξέρουμε ότι αυτός είναι ο βασικός ορισμός της απόλυτης θερμοκρασίας.

- Τη φυσική σκέψη που οδηγεί στην κατανομή Boltzmann (κανονική κατανομή) και στην συνάρτηση επιμερισμού (Z) ενός φυσικού συστήματος.
- Την ιδέα του εκφυλισμού των ενεργειακών σταθμών και πως ο εκφυλισμός μπορεί να ενσωματωθεί μέσα στον παράγοντα Boltzmann και την συνάρτηση επιμερισμού.
- Την σχέση (και να μπορούμε να την αποδείξουμε) ανάμεσα στην μέση ενέργεια ενός συστήματος και της συνάρτησης επιμερισμού:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

- Ότι η σχετική διακύμανση της ενέργειας συστήματος σε δεξαμενή θερμότητας είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του μεγέθους του (και να μπορούμε να το αποδείξουμε) καθώς και την φυσική σημασία αυτής:
  - Ότι σε ένα μακροσκοπικό σύστημα με N>>, οι διακυμάνσεις είναι πάρα πολύ μικρές, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η **ενέργεια** ενός μακροσκοπικού συστήματος που βρίσκεται σε **δεξαμενή θερμότητας** είναι στην ουσία, εντελώς **καθορισμένη**.
- Ότι κατά την ισορροπία ενός μονωμένου συστήματος - **μικροκανονική κατανομή**- (δηλ. E,V και N σταθερά) η **εντροπία** γίνεται **μεγίστη.** Ενώ κατά την ισορροπία ενός συστήματος σε δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T - **κανονική κατανομή** - (δηλ. T,V και N σταθερά) η **ελεύθερη ενέργεια** γίνεται **ελάχιστη**.
- 'Οτι η γενική έκφραση της εντροπίας $S = -k_B \sum_r p_r \ln p_r$ ισχύει για όλες τις κατανομές (και να μπορούμε να αποδείξουμε την σχέση).

Μεθοδολογία εφαρμογής της μικροκανονικής κατανομής για την μελέτη των ιδιοτήτων ενός μονωμένου συστήματος:

- Βρίσκουμε το στατιστικό βάρος $\Omega(E,V,N,\ldots)$
- Υπολογίζουμε την εντροπία με την βοήθεια της σχέσης:

$$S\,(E,V,N,\ldots) = k_B \ln \Omega(E,V,N,\ldots)$$

- Υπολογίζουμε την θερμοκρασία από την σχέση που ισχύει στην θερμοδυναμική ισορροπία:

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

- Λύνουμε την σχέση T=T(E,V,N) ως προς E=E(T,V,N) και
- Υπολογίζουμε τις διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες κάνοντας απλές παραγωγίσεις.

Μεθοδολογία εφαρμογής της κανονικής κατανομής για την μελέτη των ιδιοτήτων ενός συστήματος που βρίσκεται σε επαφή με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας Τ:

- Υπολογίζουμε την συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος Z
- Χρησιμοποιούμε την κατανομή Boltzmann για να υπολογίσουμε την πιθανότητα $p(E_r)$, αν είναι απαραίτητο.
- Υπολογίζουμε την μέση ενέργεια του συστήματος από:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad ή \quad \bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad ή \quad \bar{E} = \sum_r E_r p_r$$

- Η ελεύθερη ενέργεια F προκύπτει από την σχέση,

$$F(T,V,N) = -k_B T \ln Z(T,V,N)$$

- Υπολογίζουμε τις διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες κάνοντας απλές παραγωγίσεις

Πιο αναλυτικά για τον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού και της ενέργειας:

1. 'Βρίσκουμε' τις ενεργειακές στάθμες (καταστάσεις) κάθε σωματιδίου.
3. Υπολογίζουμε την συνάρτηση επιμερισμού Z_1 κάθε σωματιδίου:

$$Z_1 = \sum_r exp(-\beta E_r)$$

4. Υπολογίζουμε την μέση ενέργεια κάθε σωματιδίου: $\bar{\varepsilon}_1 = -\frac{1}{Z_1}\frac{\partial Z_1}{\partial \beta}$
5. Υπολογίζουμε την μέση ενέργεια Ε του συστήματος: $\bar{E} = N\bar{\varepsilon}_1$

ή μπορούμε μετά το υπολογισμό της Z_1 (στάδιο 3) να υπολογίσουμε:

3α. Την συνάρτηση επιμερισμού Z του συστήματος*: $Z = (Z_1)^N$

4α. Την μέση ενέργεια του συστήματος: $\bar{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$

*μη αλληλεπιδρώντα, διακρίσιμα και ταυτόσημα σωματίδια

"Η περίληψη" των δυο κατανομών

Κατανομή	ΜαΚροκατάσταση	Πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια από τις δυνατές καταστάσεις	Θερμοδυναμικό μέγεθος	Στην ισορροπία
Μικροκανονική (Μονωμένο Σύστημα)	*E, V, N σταθερά* (*T* μεταβάλλεται)	$P_n = \frac{1}{\Omega}$	$S(E,V,N) = k_B \ln\Omega$	η *S* γίνεται **μέγιστη**
Κανονική (Σύστημα σε επαφή με Δ.Θ.)	*T, V, N σταθερά* (E μεταβάλλεται)	$p_n = \frac{1}{z} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$	$F(T,V,N) = -k_B T \ln Z$	η *F* γίνεται **ελάχιστη**
Μεγαλοκανονική (Σύστημα σε επαφή με Δ.Θ. και Δ.Σ)	*T, V, μ σταθερά* (*N,E* μεταβάλλονται)	?	?	?