

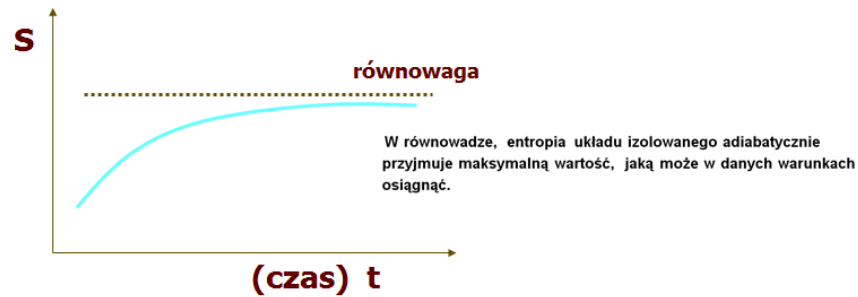
Wykład

10

Rozkład mikrokanoniczny:
warunki równowagi; prawo
wzrostu entropii

II zasada jako zasada wariacyjna

$$\Delta S |_{\text{układ izolowany adiabatycznie}} \equiv DQ = 0 \geq 0$$

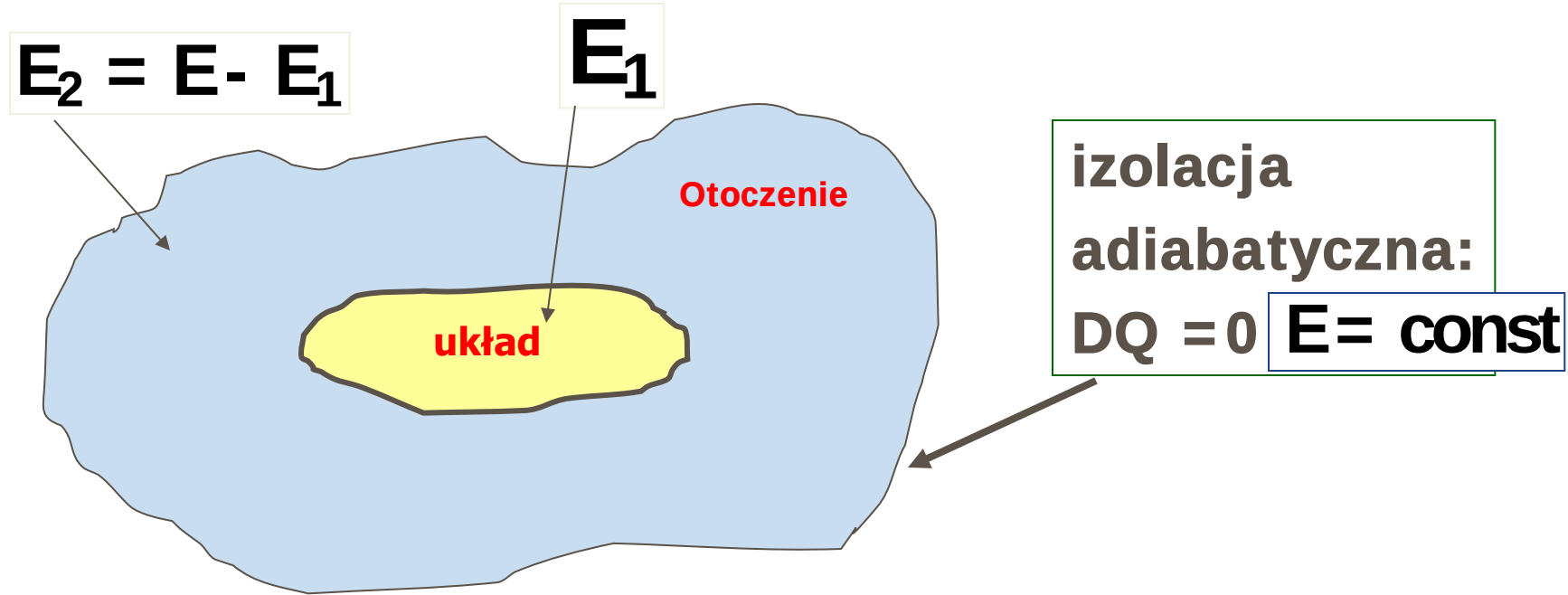


Omówimy obecnie:

warunki równowagi układ- otoczenie
na poziomie mikroskopowym
oraz prawo wzrostu entropii.

Spróbujemy także odpowiedzieć na pytanie czy
rzeczywiście wszystkie postulaty fenomenologiczne są
odtworzone przez wprowadzoną definicję entropii.

Jak wyglądają warunki równowagi układ-otoczenie na poziomie mikroskopowym:



$$\Omega(E) = \sum_{\{E_1\}} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (0 \leq E_1 \leq E)$$

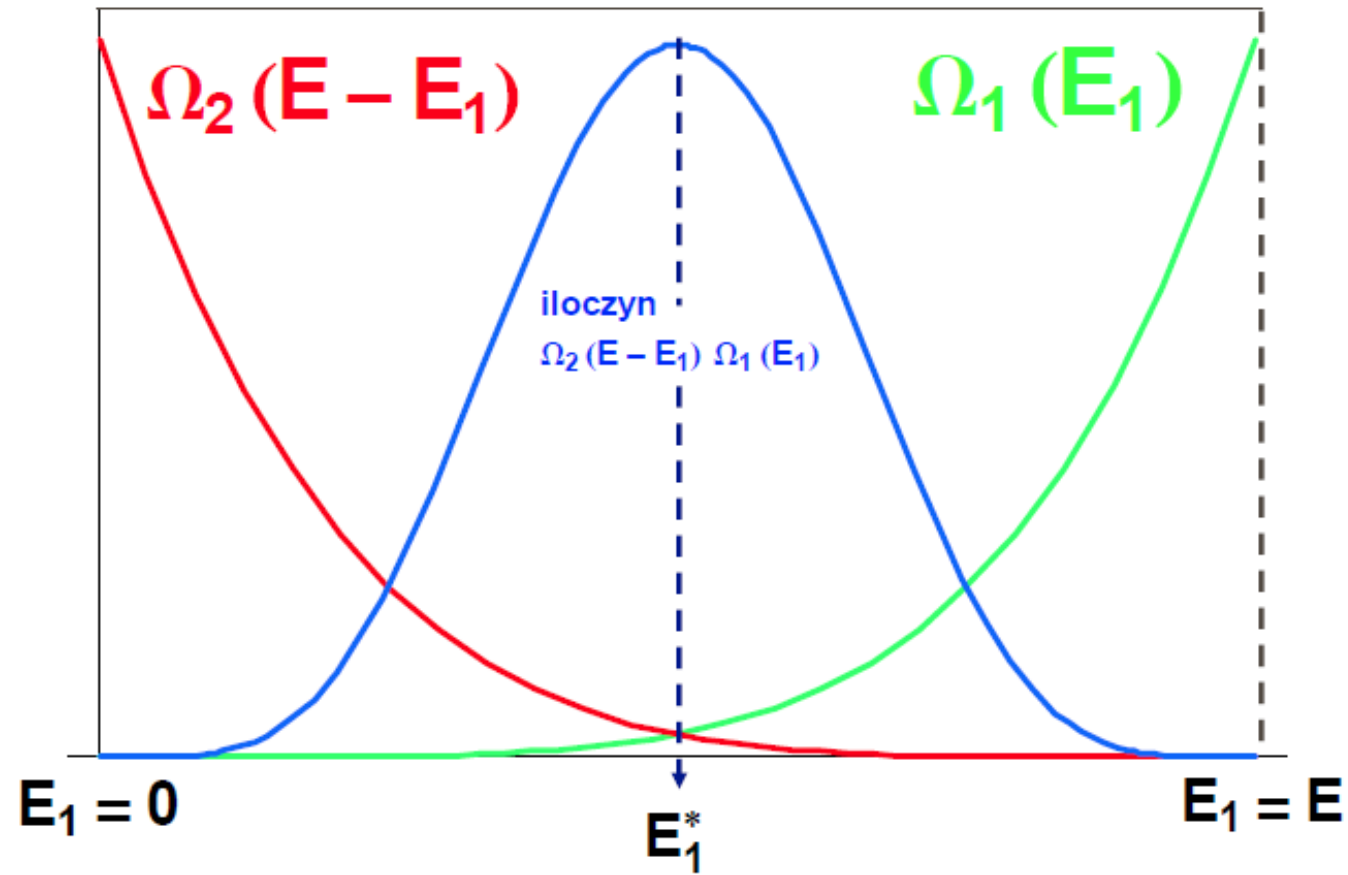
Liczba mikrostanów: suma po wszystkich partycjach energii pomiędzy układem i otoczeniem

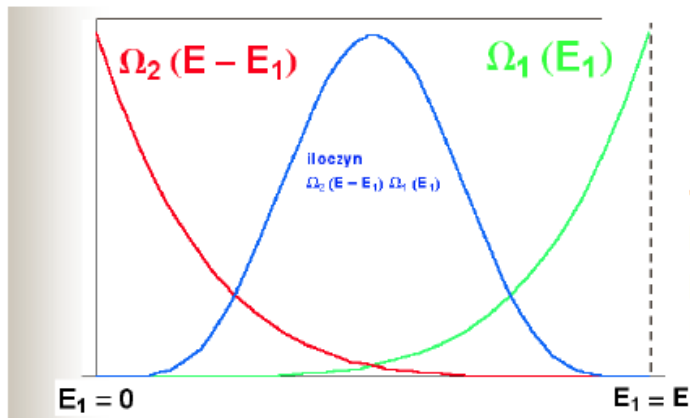
$$\Omega_i(E_i) \sim E_i^N \quad (\text{patrz np. zadanie z gazem dosk.}) \quad 3$$

Ten iloczyn ma ostre maksimum dla określonej partycji

$$\Omega(E) = \sum_{\{E_1\}} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (0 \leq E_1 \leq E)$$

$$\Omega_i(E_i) \sim E_i^N$$





$\Omega_2(E - E_1)$ $\Omega_1(E_1)$ ma bardzo ostre maksimum dla pewnego podziału: $E_1 = E_1^*$, $E_2 = E - E_1^*$. Pokażemy obecnie, że ten podział odpowiada równowadze pomiędzy podukładami. E_1^* określone jest przez warunek:

$$\Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) = \max \text{ przy } E_1 + E_2 = E = \text{const}$$

lub równoważnie

$$e^{S_1(E_1)/k_B} e^{S_2(E_2)/k_B} = e^{[S_1(E_1) + S_2(E_2)]/k_B} = \max$$

$\Rightarrow$

$$S_1(E_1) + S_2(E_2) = \max \text{ przy } E_1 + E_2 = E = \text{const}$$

Zauważmy również, że

$$\Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E - E_1^*) \leq \Omega(E) \leq \left(\frac{E}{\Delta} \right) \Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E - E_1^*)$$

Odległość między
poziomymi

N^α

Maksymalna ilość
możliwych wartości E_1

lub

$$\ln \Omega_1(E_1^*) + \ln \Omega_2(E - E_1^*) \leq \ln \Omega(E)$$

$$\leq \alpha \ln N + \ln \Omega_1(E_1^*) + \ln \Omega_2(E - E_1^*)$$

Tzn. w granicy termodynamicznej; w równowadze:

$$\ln \Omega(\mathbf{E}) \simeq \ln \Omega_1(\mathbf{E}_1^*) + \ln \Omega_2(\mathbf{E} - \mathbf{E}_1^*)$$

tzn. $S = S_1 + S_2$: addytywność entropii liczonej dla $\mathbf{E}_1^*$, $\mathbf{E} - \mathbf{E}_1^*$

To co pokazaliśmy można streścić następująco :

$$\begin{cases} \Omega(\mathbf{E}) \simeq \Omega_1(\mathbf{E}_1^*) \Omega_2(\mathbf{E}_2^*) \\ S(\mathbf{E}) \simeq S_1(\mathbf{E}_1^*) + S_2(\mathbf{E}_2^*) \end{cases} \quad \text{gdzie}$$

$\mathbf{E}_1^*$ maksymalizuje wyrażenie

$$\begin{cases} \Omega_1(\mathbf{E}_1) \Omega_2(\mathbf{E}_2) \\ S_1(\mathbf{E}_1) + S_2(\mathbf{E}_2) \end{cases} \quad \text{przy ograniczeniu } \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 = \text{const}$$

mamy więc

$$S_1(E_1) + S_2(E_2) = \max \text{ przy } E_1 + E_2 = \text{const} = E$$

$$\Rightarrow \delta [S_1(E_1) + S_2(E_2)] = 0 \text{ przy } \delta E_1 + \delta E_2 = 0$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{E_1=E_1^*} \delta E_1 + \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E_2^*} \delta E_2 = 0$$

$$\Rightarrow \left(\left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{E_1=E_1^*} - \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E_2^*} \right) \delta E_1 = 0 \quad \forall \delta E_1$$

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ \frac{1}{T_1} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ \frac{1}{T_2} \end{array}$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2$$

Odtworzyliśmy więc warunki równowagi układ-otoczenie(podukład) w przypadku osłony diatermicznej

Podobnie można wyprowadzić warunki równowagi w przypadku, gdy istnieje możliwość wymiany cząstek oraz gdy ścianki są ruchome.

wtedy partycja równowagowa określona jest przez $E_1 = E_1^*$,

$$E_2 = E_2^* = E - E_1^*, \quad N_1 = N_1^*, \quad N_2 = N_2^* = N - N_1^*,$$

$$V_1 = V_1^*, \quad V_2 = V_2^* = V - V_1^*$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad p_1 = p_2$$

☐ dodatkowo pokazaliśmy wcześniej addytywność entropii dla stanu równowagi

Wzrost entropii przy zdążaniu układów do równowagi

Mamy dwa oddzielne podukłady '1' i '2' z partycjami (E_1^0, N_1^0, V_1^0) oraz (E_2^0, N_2^0, V_2^0) , które są różne od partycji równowagowej:

$$(E_1^*, N_1^*, V_1^*, E_2^*, N_2^*, V_2^*)$$

Jeśli teraz pozwolimy na wymianę energii, cząstek oraz na zmiany objętości wtedy system jako całość osiągnie stan równowagi. W tym nowym stanie równowagowym entropia całego układu spełnia następujący związek:

$$\begin{aligned} S_{1+2}(E, V, N) &= S_1(E_1^*, N_1^*, V_1^*) + S_2(E_2^*, N_2^*, V_2^*) \\ &\geq S_1(E_1^0, N_1^0, V_1^0) + S_2(E_2^0, N_2^0, V_2^0) = S_{\text{pocz}} \end{aligned}$$

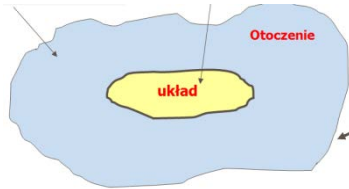
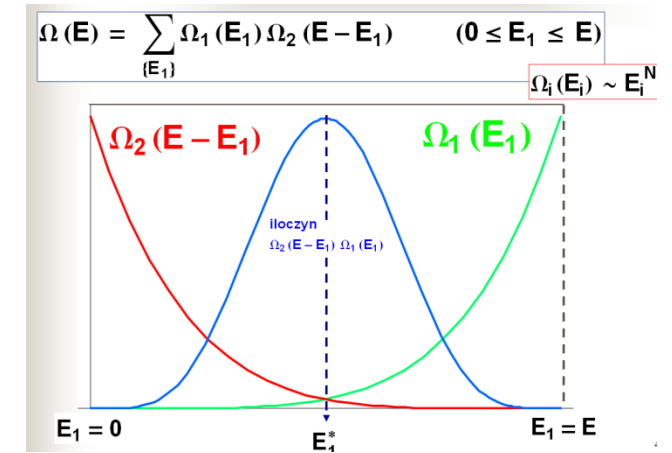
$$S_{\text{końcowa}} \geq S_{\text{początkowa}}$$

Rozkład Mikrokanoiczny (podsumowanie):

- Entropia Boltzmana: $S = k_B \ln(\Omega(E, N, V))$
- Założenie molekularnego chaosu: równe, apriori, prawdopodobieństwa realizacji mikrostanów na powierzchni stałej energii:

$$P(\{i\}, E, N, V) = 1 / \Omega(E, N, V) \quad (\text{równowaga})$$

Równowaga układ-otoczenie:



$$\ln \Omega(E) \simeq \ln \Omega_1(E_1^*) + \ln \Omega_2(E - E_1^*)$$

tzn. $S = S_1 + S_2$: addytywność entropii liczonej dla E_1^* , $E - E_1^*$

$$S_{1+2}(E, V, N) = S_1(E_1^*, N_1^*, V_1^*) + S_2(E_2^*, N_2^*, V_2^*) \\ \geq S_1(E_1^0, N_1^0, V_1^0) + S_2(E_2^0, N_2^0, V_2^0) = S_{\text{pocz}}$$

$$S_{\text{końcowa}} \geq S_{\text{początkowa}}$$

$$S = k_B \ln(\Omega(E, V, \{x_i\}, \{N_j\}))$$



(Cała fizyka statystyczna polega na sumowaniu)

Z fenomenologii (U=E):

$$S = S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{x_i}{T} dx_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j$$