

Układy wielu cząstek — — opis statystyczny

Dr Marek CIEPLAK

1. Spróbujmy opisać stan wody w stawie napotkanym w parku. Jeżeli w stawie tym zanurzymy kubek, to woda, która się doń wdarła, stanowi oczywiście część (podukład) wody w stawie. W kubku znajduje się kolosalna ilość cząsteczek wody. Średnio jest tam około 10^{25} cząsteczek. Jak opisać wodę w kubku? Ścisłego opisu z pewnością dostarczyłoby sprecyzowanie liczby cząsteczek wody, ich położenia, pędów i kierunków momentów dipolowych w zadanym przedziale czasu. Parametry te bowiem określają stan podukładu. Sporządzenie takiego mikroskopowego opisu jest jednak niemożliwe, nawet gdybyśmy połączyli moce wszystkich komputerów na Ziemi. W dodatku niewiele znaczącej treści z takiego opisu by wynikało. Różnorodny opis wody daje się jednak sformułować w kategoriach prawdopodobieństw. Opis statystyczny pozwala wyznaczyć średnie wartości pomiarów liczby cząsteczek w kubku, ich całkowitej energii, wypadkowego momentu dipolowego, oraz wnioskować o ciśnieniu, ciepłe właściwym czy też stałej dielektrycznej podukładu. Ważne jest przy tym, żeby wielokrotne realizowanie podukładu (zanurzanie kubka) nie wpływało na stan całego układu (wody w stawie).

2. Jak obliczyć średnią $\langle A \rangle$ pewnej makroskopowej wielkości A ? Najpierw trzeba znaleźć wartość A w każdym z mikroskopowych stanów podukładu, a więc np. znaleźć energię dla określonej liczby cząsteczek N , ich określonych położenia, pędów, kierunków momentów dipolowych itd. Jeśli dla zadanego N stany mikroskopowe podukładu numerowane są wskaźnikiem i , to odpowiadające im wartości wielkości A oznaczmy przez $A_{N,i}$. Następnie mnożymy każde $A_{N,i}$ przez prawdopodobieństwo $P_{N,i}$ znalezienia i -tego stanu N -cząsteczkowego (zbiór zdarzeń elementarnych konstruuje się nabierając wodę do kubka wielokrotnie). Obserwowana wartość $\langle A \rangle$ dana jest wzorem

$$(1) \quad \langle A \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i P_{N,i} A_{N,i}.$$

W wypadku układów takich jak woda, których dynamika daje się w zadowalający sposób analizować w ramach mechaniki klasycznej, symbol \sum_i w równaniu (1) należy rozumieć jako całkę po stanach mikroskopowych. Zgodnie z teorią kwantową zbiór dozwolonych stanów układu jest w rzeczywistości dyskretny (przynajmniej dla układów skończonych) i wtedy w równaniu (1) całki nie pojawiają się.

3. Jak znaleźć prawdopodobieństwo $P_{N,i}$? Problem ten jest prosty w sytuacji, gdy średnie wartości wszystkich mierzalnych wielkości nie zależą od czasu. Mówimy wówczas, że podukład znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej (jeśli jest to stan trwały). W stanie równowagi prawdopodobieństwo $P_{N,i}$ może zależeć wyłącznie od niezależnych stałych ruchu dla płynu w kubku. Stałymi ruchu z pewnością nie są prędkości cząsteczek. Ulegają one bowiem zmianom w wyniku zderzeń. Z dobrym przybliżeniem stałymi ruchu są natomiast liczba cząsteczek N i energia E_i . Przybliżenie polega na zaniedbaniu energii oddziaływania wody w kubku z wodą w stawie oraz na pominięciu zmian liczb cząsteczek w kubku w porównaniu ze średnią ich liczbą. Przybliżenie to załamuje się, gdy w kubku jest średnio niewiele cząsteczek.

4. $P_{N,i}$ powinno zatem zależeć wyłącznie od N oraz E_i (N oraz E_i są zmiennymi niezależnymi — zadana wartość energii może być zrealizowana dla różnych N). Kształt tej zależności można ustalić na podstawie następującego rozumowania. Przypuśćmy, że w stawie zanurzamy drugi identyczny kubek. Niech $P_{N+N',ij}(E_i+E'_j, N+N')$ oznacza prawdopodobieństwo wystąpienia stanu o $N+N'$ cząsteczkach i o energii $E_i+E'_j$, przy czym N cząsteczek ma się znajdować w pierwszym kubku i być w stanie o energii E_i , a N' w drugim kubku i być w stanie o energii E'_j . Z uwagi na olbrzymią liczbę cząsteczek wody w stawie, realizacja jakiegokolwiek stanu w jednym kubku nie wpływa na stan stawu i w rezultacie nie wpływa na stan wody w drugim kubku. A zatem

$$(2) \quad P_{N+N',ij}(E_i+E'_j, N+N') = P_{N,i}(E_i, N) \cdot P_{N',j}(E'_j, N')$$

lub

$$(3) \quad \ln P_{N+N',ij}(E_i+E'_j, N+N') = \ln P_{N,i}(E_i, N) + \ln P_{N',j}(E'_j, N').$$

Logarytm prawdopodobieństwa realizacji stanu jest więc wielkością addytywną. Powinien on zatem zależeć od E i N w następujący sposób:

$$(4) \quad \ln P_{N,i}(E_i, N) = \alpha - \beta E_i + \mu \cdot \beta \cdot N$$

gdyż zarówno energia jak i liczba cząsteczek są wielkościami addytywnymi. Parametry α , β i μ są pewnymi stałymi charakteryzującymi stan wody. Wzór (4) przepisujemy w konwencjonalnej postaci

$$(5) \quad P_{N,i} = \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N)}}{\mathcal{E}}.$$

Rozkład prawdopodobieństwa dany wzorem (5) znany jest pod nazwą wielkiego rozkładu kanonicznego. Stałą \mathcal{E} , bądź stałą α , można wyznaczyć, gdyż musi być

$$(6) \quad \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i P_{N,i} = 1.$$



Stąd

$$(7) \quad \Xi = e^{-\alpha} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_I e^{-\beta E_I}.$$

Warto zwrócić uwagę, że \sum_I oznacza sumowanie (ewentualnie całkowanie) po możliwych stanach, a nie tylko po różnych wartościach energii. Często się bowiem zdarza, że wiele stanów ma tę samą energię.

5. Jaką interpretację fizyczną mają stałe β i μ ? Przypuśćmy, że woda w kubku może wymieniać energię z otoczeniem, a nie może wymieniać cząsteczek. Taką sytuację otrzymujemy, przykrywając kubek cienką folią, która przewodzi ciepło (przekazuje energię zderzeń cząsteczek ośrodka z folią do kubka i na odwrót). Wówczas w rozkładzie (5) oraz w sumie (7) występuje tylko jedna określona wartość $N = N_0$ i czynnik $e^{\beta \mu N_0}$ się redukuje. Otrzymujemy tzw. rozkład kanoniczny:

$$(8) \quad P_{N,I} = \begin{cases} \frac{e^{-\beta E_I}}{\sum_I e^{-\beta E_I}} & N = N_0 \\ 0 & N \neq N_0. \end{cases}$$

Zauważmy, że gdybyśmy powtórzyli doświadczenie nabierania w kubek tej samej ilości wody na środku stawu, to rozkład (8) byłby dokładnie taki sam (po ustaleniu się stanu równowagi) — byłby tam dokładnie ten sam parametr β . Parametr ten charakteryzuje więc całą wodę w stawie i jest jednakowy dla wszystkich jej podukładów. Jeśli folia jest w sztywny sposób zamocowana na kubku (nieruchomy tłok), to ciśnienia wody w kubku i wody w stawie mogłyby być różne, natomiast temperatury byłyby jednakowe. Wnioskujemy stąd, że β jest w jakiś sposób związane z temperaturą. W jaki? Zamiast rozpatrywać tak skomplikowany układ jak woda, dla której energia potencjalna oddziaływań cząsteczek jest istotna, rozważmy znacznie prostszy układ: rzadki jednoatomowy gaz o N cząsteczkach. Jeśli gaz jest rzadki, to jedyny ważny wkład do energii wnosi energia kinetyczna

$$(9) \quad E_I = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_{(\alpha)}, \quad \epsilon_{(\alpha)} = \frac{p_{\alpha}^2}{2m},$$

gdzie wskaźnik α oznacza numer cząsteczki.

Jest to tzw. model gazu doskonałego. W następnym artykule pokażemy, że rozkład (8) prowadzi do następującego wyrażenia na ciśnienie gazu doskonałego zawartego w naczyniu o objętości V :

$$(10) \quad pV = N/\beta.$$

Wzór (10) pokrywa się z prawem gazu doskonałego, jeśli przyjmą, że $\beta = 1/kT$, gdzie k oznacza stałą Boltzmann, a T temperaturę absolutną. W następnym artykule spróbuję przekonać Czytelnika, że utożsamienie parametru β z odwrotnością temperatury jest zawsze zgodne z fenomenologiczną definicją temperatury.

6. Rozpatrzmy z kolei wielkość μ . Jest to również wielkość, która charakteryzuje wszystkie podukłady wody w stawie. Nosi ona nazwę potencjału chemicznego. Zauważmy, że μ ma wymiar energii i występuje we wzorze (5) w postaci $E_I - \mu N$. Skoro tak, to przeprowadzenie jednej cząsteczki ze stawu do kubka zwiększa średnią energię podukładu o μ . W odróżnieniu od β parametr μ może przyjmować dowolną (również ujemną) wartość rzeczywistą. Gdyby potencjały chemiczne wody w kubku i wody w stawie były różne, to w układzie pojawiłyby się przepływy, wyrównujące potencjały chemiczne i ustalające średnią liczbę cząsteczek w kubku na pewnej wartości $\langle N \rangle$. Owa średnia wartość $\langle N \rangle$, jeśli jest znana, pozwala obliczyć odpowiadające jej μ .

7. Przypuśćmy wreszcie, że zamiast kubka użyjemy termosu. Woda w termosie jest izolowana termicznie od otoczenia. Układ ma zadaną energię, która jest ściśle zachowywana. W rozkładzie (8) występuje tylko jedna energia $E = \langle E \rangle$. Prawdopodobieństwo wystąpienia stanu o tej właśnie energii jest stałą równą

$$(11) \quad P_{N,I} = \begin{cases} \frac{1}{W(E)} & E_I = E, \quad N = N_0 \\ 0 & E_I \neq E, \quad N \neq N_0, \end{cases}$$

gdzie $W(E) = \sum_I 1$ jest liczbą mikroskopowych stanów o energii E . Związek (11) oznacza, że wszystkie stany o zadanej energii i liczbie cząsteczek są jednakowo prawdopodobne. Rozkład (11) znany jest pod nazwą rozkładu mikrokanonicznego.

8. W fizyce statystycznej wprowadza się wielkość S , zwaną entropią. Definiuje się ją w następujący sposób:

$$(12) \quad S = -k \sum_{N=0}^{\infty} \sum_I P_{N,I} \ln P_{N,I}.$$

Dla rozkładu mikrokanonicznego (o ustalonej energii i liczbie cząsteczek) definicja (12) sprowadza



Rozwiązanie zadania M 193.

Załóżmy, że równanie $x^3 - 27x + c = 0$ ma trzy pierwiastki całkowite u, v, w . Będą wtedy zachodziły równości:

$$x^3 - 27x + c = (x-u)(x-v)(x-w) = x^3 - (u+v+w)x^2 + (uv+uw+vw)x - uvw,$$

skąd wynika, że $u+v+w = 0$,

$uv+uw+vw = -27$. Jedną z liczb u, v, w musi być nieujemna. Możemy założyć, że $u \geq 0$. Podstawiając do drugiej z tych

równości $w = -(u+v)$ otrzymujemy $u^2 + uv + v^2 = 27$, skąd po pomnożeniu obydwu stron przez 4 otrzymujemy

$$3u^2 + (u+2v)^2 = 108.$$

Wprowadzimy nową niewiadomą $t = u+2v$.

Ma więc być $3u^2 + t^2 = 108$, czyli $t^2 = 108 - 3u^2$. Widzimy, że musi być $108 - 3u^2 \geq 0$,

czyli $u^2 \leq 36$, $0 \leq u \leq 6$. Ponadto t jest

podzielne przez 3; $t = 3s$, skąd $9s^2 = 108 - 3u^2$,

$-3u^2$, a więc u dzieli się przez 3: $u = 3r$.

Zatem $9s^2 = 108 - 27r^2$, $0 \leq r \leq 2$, $s^2 =$

$12 - 3r^2$. Ale s musi być podzielne przez 3.

$s = 3p$, skąd $3p^2 = 4 - r^2$; zatem $r = |p| =$

$= 1$ lub $r = 2$, $p = 0$. Otrzymujemy więc

$|t| = 9$, $u = 3$ lub $t = 0$, $u = 6$, czyli

$u+2v = \pm 9$, $u = 3$ lub $u+2v = 0$, $u = 6$.

W pierwszym przypadku otrzymujemy

$(u, v) = (3, -6), (3, 3)$, w drugim $(u, v) =$

$= (6, -3)$. Odpowiednimi trójkątami

(u, v, w) są $(3, -6, 3), (3, 3, -6), (6, -3, -3)$.

Zawsze więc dwa pierwiastki całkowite danego równania są równe.

się do wyrażenia

$$(13) \quad S = k \ln W(E),$$

postulowanego przez Boltzmann. Im większe $W(E)$, tym większe S . Entropia stanowi więc miarę „nieporządku” w układzie. Statystyczne określenie entropii jest ważne, gdyż ustala ono związek pomiędzy prawdopodobieństwami wystąpienia stanów a makroskopowymi (termodynamicznymi) właściwościami układu, czy też podukładu.

Okazuje się, że entropia „statystyczna” ma wszystkie cechy entropii wprowadzanej w termodynamice. Rozważmy na początek pierwszą zasadę termodynamiki. Stwierdza ona, że jeśli przeprowadzić układ (quasistatycznie) od stanu równowagi odpowiadającego energii $\langle E \rangle$ do stanu równowagi o energii $\langle E \rangle + d\langle E \rangle$, to

$$(14) \quad d\langle E \rangle = T dS,$$

pod warunkiem, że objętość układu i liczba zawartych w nim cząsteczek nie ulega zmianie (patrz artykuł B. Cichońskiego w Delcie 8/1978).

Prawą stroną równania (14) interpretuje się jako ciepło pobrane przez układ. Jeśli rozważamy układ izolowany (z punktu widzenia możliwości praktycznego wykonania procesu jest to idealizacja), dla którego właściwy jest rozkład mikrokanoniczny, to omawiany proces odpowiada przejściu od $W(E)$ do $W(E+dE)$. Przyrost entropii

$$(15) \quad dS = k \frac{d \ln W(E)}{dE} dE$$

jest proporcjonalny do dE . Zgodność z pierwszą zasadą termodynamiki uzyskuje się, utożsamiając współczynnik proporcjonalności z odwrotnością temperatury.

$$(16) \quad \frac{dS}{dE} = k \frac{d \ln W(E)}{dE} = \frac{1}{T}.$$

Pojęcie temperatury można więc wprowadzić również dla układu izolowanego.

9. Dlaczego w definicji (12) występuje logarytm? Jeśli podzielić układ izolowany na dwa podukłady: jeden o energii E_1 , drugi o energii $E - E_1$, to liczba realizacji stanu o energii E jest iloczynem odpowiednich liczb dla podukładów.

$$(17) \quad W(E) = W(E_1)W(E - E_1).$$

Logarytm iloczynu jest zaś sumą logarytmów

$$(18) \quad S(E) = S(E_1) + S(E - E_1).$$

Logarytm w (12) prowadzi zatem do addytywności entropii.

10. Zauważmy wreszcie, że dla $E = \text{const}$ mamy $S = \text{const}$. A więc

$$(19) \quad 0 = \frac{dS(E)}{dE_1} = \frac{dS(E_1)}{dE_1} + \frac{dS(E - E_1)}{d(E - E_1)} \frac{d(E - E_1)}{dE_1} = \frac{dS(E_1)}{dE_1} - \frac{dS(E - E_1)}{d(E - E_1)}.$$

Związek ten wraz z równością (16) pozwalają stwierdzić, że warunkiem równowagi ($E = \text{const}$) jest równość temperatur podukładów. Obserwacja ta potwierdza wewnętrzną spójność statystycznych definicji entropii i temperatury.

11. Czym właściwie jest temperatura? Otóż stwierdziliśmy, że entropia jest wielkością addytywną. Stąd $\ln W(E)$ musi być proporcjonalny do liczby cząsteczek N_0 , a nie np. do N_0^2 .

Współczynnik proporcjonalności jest wielkością bezwymiarową, którą oznaczmy przez ω .

Współczynnik ω , odpowiadający stanowi układu o najniższej energii E_0 , tj. stanowi podstawowemu układowi, oznaczmy przez ω_0 . Rozważmy układy o różnych energiach, ale o określonej liczbie cząsteczek N_0 . Energia jest również proporcjonalna do N_0 : $E = \langle \epsilon \rangle N_0$,

gdzie $\langle \epsilon \rangle = \frac{E}{N_0}$ jest średnią energią, przypadającą na jedną cząsteczkę. Jeśli pochodną w (16)

przybliżymy ilorazem różnicowym, to

$$(20) \quad \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \approx k \frac{N_0 \cdot (\omega - \omega_0)}{N_0 \cdot (\langle \epsilon \rangle - \langle \epsilon_0 \rangle)}.$$

Wielkość kT jest zatem miarą odchylenia średniej energii $\langle \epsilon \rangle$ pojedynczej cząsteczki od odpowiadającej średniej $\langle \epsilon_0 \rangle$ w stanie podstawowym.

12. Okazuje się, że dla układów o dużej liczbie cząsteczek wszystkie trzy rozkłady: mikrokanoniczny, kanoniczny i wielki kanoniczny prowadzą do równoważnych wyrażań na wielkości termodynamiczne. $\langle N \rangle$ obliczane przy pomocy rozkładu (5) należy tylko uznać za odpowiadające N_0 , a $\langle E \rangle$ obliczane dla rozkładów (5) i (8) — za odpowiadające E . Dzieje się tak dlatego, że wspomniane rozkłady są silnie skupione wokół średnich wartości $\langle N \rangle$ i $\langle E \rangle$, a oddziaływania z otoczeniem są przeważnie słabe. Wybór właściwego rozkładu w praktyce dyktowany jest więc dogodnością obliczeń.

W następnym artykule zbadamy właściwości najprostszych układów wielu cząstek, mianowicie gazów doskonałych. Teraz lepiej jest pójść do parku.

