

Statistinen fysiikka, osa B (FYSA242)

Tuomas Lappi

`tuomas.v.v.lappi@jyu.fi`

Huone: FL240. Ei kiinteitä vastaanottoaikoja.

kl 2016

9. Muuttuva hiukkasluku

Kertaus: lämpökylpy

Muistetaan kurssin A-osasta

Mikrokanoninen ensemble:

- ▶ Kiinteä E, V, N
- ▶ Mikrotilat yhtä todennäköisiä
- ▶ **Lasketaan** lämpötila

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

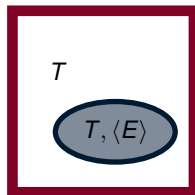


Kanoninen ensemble

- ▶ Vaihdetaan energiaa ympäristön kanssa T, V, N
- ▶ Järjestelmän+ympäristön mikrotilat yhtä todennäköisiä $\Rightarrow$ johdettiin

$$P(E) = \frac{1}{Z} g(E) \exp \{-\beta E\}$$

$\Rightarrow$ **lasketaan** energian odotusarvo $\langle E \rangle$



Legendren muunnos; partitiofunktio

Muistetaan: energian luonnolliset muuttujat S, V, N (mikrokanoninen):

$$dE = T dS - P dV + \mu dN$$

Legendren muunnos: uusi TD potentiaali vapaa energia (kanoninen):

$$E \Rightarrow F = E - TS; \quad dF = -S dT - P dV + \mu dN$$

Tätä vastaa tilasumman Laplace-muunnos

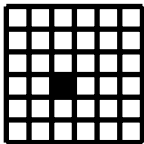
$$\Omega(E); \quad S(E) = k_B \ln \Omega(E)$$

$$\Rightarrow Z(T) = \int dE \Omega(E) E^{-\beta E}; \quad F = -T \ln Z(T)$$

Muistetaan $\Omega(E)$ = tilojen lukumäärä energialla E

$$\sum_{\text{tilat } s} = \sum_s \overbrace{\int dE \delta(E - E_s)}^{=1} = \int dE \overbrace{\sum_s \delta(E - E_s)}^{\equiv \Omega(E)} = \int dE \Omega(E)$$

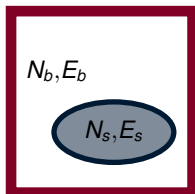
Kertaus: Gibbsin entropia



Tarkastellaan M identtistä järjestelmää, $M \rightarrow \infty$
 Statistinen paino tilanteelle, jossa
 $p_i M$ järjestelmää on tilalla i

$$\Rightarrow S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad \left(\sum_i p_i = 1 \right)$$

Suurkanoninen joukko: hiukkaskylpy



Järjestelmä hiukas- ja lämpökylvyssä:

- ▶ Järjestelmä ja ympäristö, hiukkasia $N_s + N_b = N$, energiaa $E_s + E_b = E$
- ▶ Kokonaismikrotilat yhtä todennäköisiä

$$\begin{aligned}\Omega(N_s, N_b; E_s, E_b) &= \Omega_s(N_s; E_s) \Omega_b(N - N_s; E - E_s) \\ &= \Omega_s(N_s; E_s) \exp \{ S_b(N - N_s; E - E_s) / k_B \}\end{aligned}$$

(Ympäristön entropian määritelmä $S_b \equiv k_B \ln \Omega_b$)

Järjestelmä pieni, ympäristö suuri $\Rightarrow$ Taylor

$$S_b(N - N_s; E - E_s) = S_b(N; E) - \overbrace{\frac{\partial S_b(N; E)}{\partial E}}^{1/T} E_s - \overbrace{\frac{\partial S_b(N; E)}{\partial N}}^{-\mu/T} N_s$$

Muistetaan kemiallisen potentiaalin määritelmä

$$\mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, N}$$

Todennäköisyysjakauma, partitiofunktio

Saatiin statistinen paino MK:lle (=järjestelmä + ympäristö) = t.n.-jakauma

$$\Omega(N_s, N_b; E_s, E_b) = \Omega_s(N_s, E_s) \times \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N_s}{k_B T} + \mathcal{O} \left(\frac{E_s}{E}, \frac{N_s}{N} \right) \right\} \cdot \Omega_b(E)$$

- Tilojen lukumäärä

$$\Omega_s(N_s, E_s) = \sum_{\text{tilat } r} \delta(E_r - E_s) \delta(N_r - N_s)$$

- Tilan todennäköisyys, T, μ **kylvyn** suureet

$$p_s \sim \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N_s}{k_B T} \right\}$$

Suurkanoninen jakauma eli Gibbsin jakauma

$$p_{\text{tila } s} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N_s}{k_B T} \right\} \quad \mathcal{Z} = \sum_{\text{tilat } s} \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N_s}{k_B T} \right\}$$

Normitus $\mathcal{Z}$ on **suurkanoninen partitiofunktio**

Suurkanoninen partitiofunktio Laplace-muunnoksena

Erotellaan tilasummasta erikseen tilat $r(N)$, joissa on sama määrä hiukkasia

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_{\text{tilat } s} \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N_s}{k_B T} \right\} = \sum_N \exp \left\{ \frac{\mu N}{k_B T} \right\} \sum_{s(N)} \exp \left\{ -\frac{E_s}{k_B T} \right\} \\ &= \sum_N \exp \left\{ \frac{\mu N}{k_B T} \right\} Z(N, T)\end{aligned}$$

Isolle systeemillä korvataan N jatkuvalla muuttujalla:

$$\mathcal{Z}(\mu, T) = \int dN \exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} N \right\} Z(N, T)$$

Suurkanoninen partitiofunktio on siis tavallisen partitiofunktion Laplace-muunnos

Hiukkaslukumäärä: odotusarvot, fluktuaatiot

$$p_{\text{tila } s} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \{-\beta (E_s - \mu N_s)\} \quad \mathcal{Z} = \sum_{\text{tilat } r} \exp \{-\beta (E_r - \mu N_s)\}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \quad \langle N \rangle = \sum_s N_s p_s = -k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = \beta^2 \sum_s N_s^2 \exp \{-\beta (E_s - \mu N_s)\} = \mathcal{Z} \langle N^2 \rangle$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2 \\ &= \beta^2 \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right) \end{aligned}$$

Tiedämme: $\ln \mathcal{Z}$ ja sen derivaatat ekstensiivisiä: $\sim \langle E \rangle \sim \langle N \rangle$

$$\Rightarrow \Delta N = \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \sim \sqrt{\langle N \rangle} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}}$$

Periaatteessa N fluktuoi, käytännössä vakio: $N_{\text{TD}} = \langle N \rangle_{\text{SM}}$

Suuri potentiaali

Muistetaan:

- ▶ Mikrokanoninen joukko $\Rightarrow$ potentiaali $S = k_B \ln \Omega(E)$
- ▶ Kanoninen joukko $\Rightarrow$ potentiaali $F = -k_B T \ln Z(T)$
- ▶ Vastaava potentiaali suurkanonisessa joukossa?

Tiedetään todennäköisyydet $\Rightarrow$ lähdetään laskemaan Gibbsin entropiaa:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_s p_s \ln p_s = -k_B \sum_s p_s \ln \frac{e^{-\beta(E_s - \mu N_s)}}{Z} = \\ &= -k_B \sum_s p_s (\beta \mu N_s - \beta E_s - \ln Z) = -\frac{\mu}{T} \langle N \rangle + \frac{1}{T} \langle E \rangle + k_B \ln Z \\ &\Rightarrow -k_B T \ln Z = E - TS - \mu N \end{aligned}$$

Suuri potentiaali

Tunnistetaan Legendren muunnokseksi, uusi **suuri potentiaali**

$$\Omega_G(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z = E - TS - \mu N \quad d\Omega_G = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Perusalgoritmi, uudestaan

Tunnetaan systeemin energiatilat eri hiukkasten lukumäärillä:

- Lasketaan suurkanoninen partitiofunktio

$$\mathcal{Z} = \sum_{\text{tilat } r} \exp \{ -\beta (E_r - \mu N_r) \}$$

- Tästä saadaan suuri potentiaali

$$\Omega_G(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

- Suurta potentiaalia derivoimalla termodynaamiset suureet

$$\begin{aligned} d\Omega_G &= -SdT - PdV - Nd\mu \\ \Rightarrow S &= - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu} \right)_{V, T} \\ \text{edelleen esim. } C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \mu} \dots \end{aligned}$$

Lisäksi kannattaa muistaa (A-osasta)

$$G = E - TS + PV = \mu N \Rightarrow \boxed{\Omega_G = -PV}$$

Mitä tarkoittaa kemiallinen potentiaali? I

1. Määritelmä:

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

Hieman hankala toteuttaa käytännössä, miten tuodaan systeemiin hiukkanen ilman että E, V muuttuvat?

2. Muistetaan faasimuunnoksista Gibbsin vapaa energia

$$\mu = g(T, P) = \frac{G(T, P)}{N}$$

Hiukkasia siirtyy faasista toiseen kunnes faasien μ sama. Analogia $T \iff$ lämmön johtuminen; $\mu \iff$ hiukkasen siirtyminen faasien välillä

Mitä tarkoittaa kemiallinen potentiaali? II

3. Idealisoitu hiukkaskylpy b : $S_b =$ vakio, kaikkien kylvyn hiukkasten energia ε . Nyt hiukkasten siirtyessä systeemiin:

$$dE = \varepsilon dN$$

TD2: S_{tot} kasvaa, ol. lisäksi $S_b =$ vakio:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} dN = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T} dN = \frac{\varepsilon - \mu}{T} \geq 0$$

- ▶ $\varepsilon > \mu \rightarrow dN > 0$: hiukkasia siirtyy järjestelmään
- ▶ $\varepsilon < \mu \rightarrow dN < 0$: hiukkasia siirtyy pois

μ : minimienergia, joka kylvyn hiukkasella pitää olla siirtyäkseen spontaanisti järjestelmään.

4. Lagrangen kerroin: olennaisesti matemaattinen temppu, jolla
- ▶ Annetaan N :n saada eri arvoja $\Rightarrow$ helpompi laskea
 - ▶ Valitsemalla μ saadaan kiinnitettyä $\langle N \rangle$ haluttuun arvoon.

Käytännön laskuissa helpompi sallia energian vaihto lämpökylvyn kanssa kuin olettaa $E =$ vakio. Kemiallinen potentiaali sallii saman hiukkasten vaihdolle: analoginen lämpötilan kanssa.

Klassinen ideaalikaasu

Muistetaan klassisen ideaalikaasun partitiofunktio

$$Z_N(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N$$
$$\Rightarrow \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta\mu N} Z_N(T, V, N) = \exp \left\{ e^{\beta\mu} Z_1(T, V) \right\}$$

$$\Omega_G(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T e^{\beta\mu} Z_1(T, V)$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu} \right)_{V, T} = e^{\beta\mu} Z_1(T, V) = - \frac{\Omega_G}{k_B T}$$

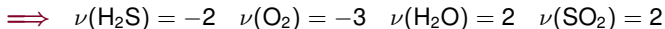
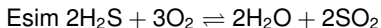
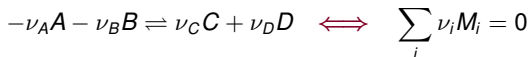
$$\Rightarrow \Omega_G = -PV = -Nk_B T \Rightarrow \text{tilanyhtälö}$$

Käyttämällä yhden hiukkasen klassista partitiofunktioita:

$$\exp \{ \beta\mu \} = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{Z_{\text{int}}(T)},$$

Missä Z_{int} = sisäisten vapausasteiden partitiofunktio

Kemiallinen reaktio



(Yleistyy helposti eri määriille reagoivia aineita)

Parametrisoidaan reaktion etenemistä **reaktioasteella** ξ :

$$dN_i = \nu_i d\xi$$

Vakio P , T : minimoidaan Gibbsin funktiota

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad dG = d\xi \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\text{tasapainossa } \sum_i \nu_i \mu_i = 0}$$

Huom! Tämä vain yleistää faasitransitioiden

$$\text{neste} \rightleftharpoons \text{kaasu} \quad \Rightarrow \quad \text{tasapainossa } \mu_{\text{neste}} = \mu_{\text{kaasu}}$$

Kemiallinen reaktio ideaalikaasulle

$Z_1 \sim V$; määritellään $\phi(T) \equiv V/Z_1(T, V) \Rightarrow$ riippuu vain T :stä

Klassiselle ideaalikaasulle tasapainoehto helppoon muotoon

$$\exp\{\beta\mu\} = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{V}\phi(T) \Rightarrow 1 = \exp\left\{\beta \sum_i \nu_i \mu_i\right\} = \left[\prod_i \left(\frac{N_i}{V}\right)^{\nu_i}\right] \prod_i \phi_i^{\nu_i}(T)$$

Kirjoitetaan ”**massavaikutuksen lakina**” konsentraatioille N_i/V tai osapaineille P_i

$$\prod_i \left(\frac{N_i}{V}\right)^{\nu_i} = \left[\prod_i \phi_i^{\nu_i}(T)\right]^{-1} \equiv K_c(T) = \text{tasapainovakio}$$

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = \left[\prod_i \left(\frac{k_B T N_i}{V}\right)^{\nu_i}\right] = K_c(T) (k_B T)^{\sum_i \nu_i} \equiv K_P(T)$$

- ▶ Riippu vain lämpötilasta: ei paineesta, alkutilasta ...
- ▶ Muistetaan: myös laimea liuos $\sim$ ideaalikaasu
- ▶ **Jos** tunnetaan $Z_{\text{int}}(T)$, osataan laskea $\phi(T)$ ja tasapainovakio!
- ▶ Kemiassa $K_c(T)$ määritetään kokeellisesti

Reaktiolämpö ja tasapainovakio

Gibbsin funktion muutos reaktion tapahtuessa:

$$\Delta G = \Delta \xi \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta \xi \left[k_B T \ln \left[\prod_i \left(\frac{N_i}{V} \right)^{\nu_i} \right] - k_B T K_c(T) \right]$$

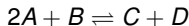
Termodynaamista kikkailua: $G = E + PV - TS = H - TS$; $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} = -T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{P,N}$$

Entalpiian H muutos on reaktiolämpö Q_P , joten saadaan **van 't Hoffin yhtälö**

$$\begin{aligned} Q_P &= \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\sum_i \nu_i \mu_i}{T} \right) \\ &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{k_B T \ln [\prod_i P_i^{\nu_i}] - k_B T \ln K_P(T)}{T} \right)_{P, N_i} = k_B T^2 \frac{d}{dT} \ln K_P(T) \end{aligned}$$

Esimerkki: ideaalikaasureaktion tasapaino



Tasapainovakio 1-hiukkaspertitiofunktioista

$$\left[\frac{N_C}{V} \frac{N_D}{V} \right] / \left[\left(\frac{N_A}{V} \right)^2 \frac{N_B}{V} \right] = K_c(T) = \left[\frac{Z_C}{V} \frac{Z_D}{V} \right] / \left[\left(\frac{Z_A}{V} \right)^2 \frac{Z_B}{V} \right]$$

Lähtötilanne

Lopputilanne

$$N_A = N$$

$$N_B = N$$

$$N_C = 0$$

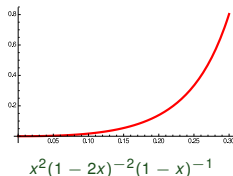
$$N_D = 0$$

$$N_A = (1 - 2x)N$$

$$N_B = (1 - x)N$$

$$N_C = xN$$

$$N_D = xN$$



Tasapaino: ratkaistaan x yhtälöstä

$$\frac{x^2}{(1 - 2x)^2(1 - x)} = K_c(T) \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} K_c(T)$$

- ▶ Tulkintaa: isommalla P tasapaino enemmän oikealla, jossa pienempi V .
 $\Rightarrow$ Kokoontuuraava systeemi!
- ▶ Translaatioliikkeen osuus $K_c(T)$:sta osataan laskea (translaation Z_1)