

Izpeljava entropije idealnega plina

Višja statistična fizika

Simon Čopar

22. oktober 2009

Ozadje

V klasični statistični fiziki entropijo lahko definiramo s pomočjo faznega prostora, vendar brez določene aditivne konstante. Fazni prostor je prostor parov kanoničnih spremenljivk in njihovih prirejenih impulzov. Entropija stanja z dobro določeno energijo je potem sorazmerna z logaritmom volumna, ki ga v faznem prostoru zasedajo stanja s to energijo:

$$S(E) = k_B \ln \delta\Omega(E)$$

Formalno je $\delta\Omega$ diferencialni volumen faznega prostora, ki vsebuje stanja z energijo v intervalu $(E, E+dE)$. Matematično je to najboljše definirano preko kumulativnega volumna stanj:

$$\Omega(E) = \iiint_{E(q,p) < E} dq dp$$

Iz tega potem dobimo volumen energijske plasti¹:

$$\delta\Omega(E) = \frac{\partial\Omega(E)}{\partial E} dE$$

Za idealni plin so kanonične spremenljivke kar kartezične koordinate. Impulzi so kartezične komponente gibalnih količin. Fazni prostor je produkt faznih prostorov za vsak posamezni delec. Pri tem smo zanemarili rotacijske prispevke in s tem predpostavili, da je naš plin enoatomen. Torej:

$$d\Omega = \prod_{i=0}^N d^3r_i d^3p_i$$

V primeru idealnega plina energija ni odvisna od položaja. Za vsako energijo bo torej integral prostorskega dela tekkel kar po celotnem volumnu.

$$\Omega(E) = V^N \iiint_{E(p_i) < E} \prod_{i=0}^N d^3p_i$$

Ker integriramo samo po stanjih, pri katerih je skupna energija vseh delcev manjša od predpisane, velja pogoj:

$$\sum_{i,x,y,z} p_i^2 < 2m_0E$$

¹vsi integrali so nedoločeni do konstantnega normalizacijskega faktorja

Pri tem je m_0 masa enega delca. Pogoji opisuje notranjost krogle v $3N$ dimenzijah. Ker integriramo konstanto, je rezultat integracija kar volumen te krogle. Z uporabo formule² za volumen N -dimenzionalne krogle izračunamo še preostali integral:

$$\Omega(E) = V^N \frac{2(2m_0E)^{3N/2}}{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}$$

S pomočjo Stirlingovega približka $\Gamma(x) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{x}} (x/e)^x$, poenostavimo zgornji izraz:

$$\Omega(E) = V^N \frac{(2m_0E)^{3N/2}}{3N/2} \left(\frac{3N}{2\pi e}\right)^{(1-3N)/2} \sqrt{e/2}$$

Odvajamo, da dobimo volumen energijske lupine (pozabimo na diferencial energije in obravnavajmo izraz kot gostoto stanj):

$$\delta\Omega(E) = V^N (2m_0E)^{3N/2-1} \left(\frac{3N}{2\pi e}\right)^{(1-3N)/2} \sqrt{2em_0}$$

Logaritmiramo, da dobimo entropijo:

$$S(E) = k_B \ln \delta\Omega(E) = Nk_B \ln V + k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln(2m_0E) + k_B \frac{1-3N}{2} \ln \frac{3N}{2\pi e} + k_B \ln(\sqrt{2em_0})$$

Konstante so nepomembne, v limiti velikih N pa so členi brez vodilnega N povsem neznatni. Ostane:

$$S(E) = Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln E - \frac{3}{2} \ln N + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m_0}{3} \right]$$

Po definiciji temperature izračunamo:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{k_B}{E}$$

Dobimo izražavo notranje energije s temperaturo.

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$S(T) = Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m_0}{3} \right]$$

Neidealni plin

V realnih plinih moramo upoštevati končno velikost molekul (trd potencial) in meddelčne interakcije. Za račun entropije iz faznega prostora je upoštevanje meddelčne interakcije nepraktično. Končna velikost molekul pa vpliva le na definicijsko območje integrala po prostorskem delu faznega prostora.

V plinu trdih kroglic je razpoložljiv volumen manjši, ker se kroglice ne smejo prekrivati. Za zelo gosto pakiranje kroglic ne smemo zanemariti, da v prostore med dvema kroglicama ne moremo spraviti tretje. Za redkejši plin pa lahko rečemo, da so kroglice dovolj narazen, da se med seboj ne ovirajo. Ker kroglice ne morejo prehajati ena v drugo, vsaka zasede volumen $\frac{4}{3}(2R)^3 = 8V_0$. Vsako kroglico ovira $N-1$ preostalih kroglic.

$$V \rightarrow V - (N-1)8V_0 \approx V - Nb$$

Na zvezo med energijo in temperaturo ta dodatek ne vpliva. Spremeni pa izraz za entropijo:

$$S(T) = Nk_B \left[\ln(V - Nb) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m_0}{3} \right]$$

²izpeljano v dodatku

Enačba stanja

Zdaj imamo funkcijo $S(T, V)$ in zvezo $E(T, V)$. Iz tega lahko preko termodinamskih relacij dobimo preostale makroskopske spremenljivke. V našem primeru prestane samo tlak:

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V} - \frac{\partial E}{\partial V}$$

Drugi člen je enak nič. Ostane:

$$p = Nk_B T \frac{1}{V - Nb}$$

Dobili smo Van der Waalovo enačbo brez interakcijskega člena. V limiti $b \rightarrow 0$ se enačba reducira na običajno plinsko enačbo.

Gibbsov paradoks

Ta formula odraža Gibbsov paradoks: združevanje več delov enakega plina pri enaki temperaturi in konstantnem skupnem volumnu ne ohranja entropije. Med izpeljavo smo vseskozi ohranjali predfaktorje, zato lahko formulo popravimo z uporabo znanja iz kvantne mehanike. Kvantna enota faznega prostora ni $d^3q d^3p$ temveč $\frac{d^3q d^3k}{(2\pi)^3}$ kjer je k valovni vektor: $p = \hbar k$. Če privzamemo brezspinske delce, je edini preostali popravek normalizacija zaradi enakosti delcev. Če so delci neločljivi, permutacija poljubnih dveh delcev stanja ne spremeni. Vsako stanje je torej zastopano $N!$ -krat. Ko dodamo integralu po faznem prostoru predfaktor

$$\frac{1}{h^{3N} N!}$$

dobimo popravljeno formulo za entropijo:

$$S(T) = Nk_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T - \ln N + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m_0}{3h^2} \right]$$

Zdaj je tudi prosti člen v oklepaju pravilen.

Klasični harmonski oscilator

Za set neodvisnih klasičnih enodimenzionalnih harmonskih oscilatorjev lahko na podoben način zapišemo fazni prostor. Tokrat ima vsak oscilator le en par kanoničnih spremenljivk. V brezdimenzijskih enotah se energija izrazi kot

$$E = \hbar\omega \frac{1}{2} (q^2 + p^2)$$

Tokrat je bolje, da spremenljivke p in q obravnavamo enakovredno:

$$\Omega(E) = \iiint_{E(p_i, q_i) < E} \prod_{i=0}^N d^3p_i d^3q_i$$

Definicijsko območje je spet hiperkrogla, tokrat v $2N$ dimenzijah:

$$\sum_i (p_i^2 + q_i^2) < \frac{2E}{\hbar\omega}$$

Po integraciji in uporabi Stirlingovega približka dobimo fazni prostor:

$$\Omega(E) = \frac{(2E/\hbar\omega)^N}{N} \left(\frac{N}{\pi e} \right)^{(1-2N)/2} \sqrt{e/2}$$

$$\delta\Omega(E) = (2E/\hbar\omega)^{N-1} \left(\frac{N}{\pi e}\right)^{(1-2N)/2} \sqrt{2e/\hbar\omega}$$

Entropija:

$$S(E) = Nk_B \left[\ln E - \ln N + 1 + \ln \frac{2\pi}{\hbar\omega} \right]$$

Konstantni členi v oklepaju so spet nepomembne aditivne konstante. Tokrat ni člena z volumnom, ker ima harmonski oscilator le nihajne prostostne stopnje.

Zvezo s temperaturo dobimo z odvodom:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{Nk_B}{E}$$

$$E = Nk_B T$$

Ta zveza je limitni primer kvantne rešitve, v limiti visokih temperatur:

$$E = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) \approx N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + k_B T / \hbar\omega \right) \approx Nk_B T$$

Entropija, izražena s temperaturo:

$$S(E) = Nk_B \ln \frac{T}{T_0}$$

Dodatek: Izpeljava formule za volumen krogle v N dimenzijah

Kroglo v n dimenzijah, ki jo parametriziramo v polarnih koordinatah z vektorjem \vec{r}_n , razširimo v $n+1$ dimenzijo tako, da dodamo nov kotni parameter:

$$\vec{r}_{n+1} = (\vec{r}_n \sin \phi_n, R \cos \phi_n)$$

Vsi koti razen prvega, tečejo od 0 do π . Jakobijeva matrika se zapiše rekurzivno v obliki:

$$J_{n+1} = \frac{\partial r_{n+1,i}}{\partial R, \phi_j, \phi_n} = \begin{bmatrix} & \cos \phi_n \\ J_n \sin \phi_n & 0 \\ & \vdots \\ r_n \cos \phi_n & -R \sin \phi_n \end{bmatrix}$$

Razvijemo determinanto te matrike po zadnjem stolpcu in dobimo dva člena.

$$\det J_{n+1} = -R \det(J_n \sin \phi_n) \sin \phi_n - \cos \phi_n \det \begin{bmatrix} RJ_{n,0} \cos \phi_n \\ J_{n,1} \sin \phi_n \\ \vdots \\ J_{n,n} \sin \phi_n \end{bmatrix}$$

En člen je trivialen, drugi pa vsebuje determinanto, ki je enaka determinanti matrike $J_n \sin \phi_n$, le da ima v eni vrstici zamenjan $\sin \phi_n$ s $R \cos \phi_n$. Če v matriki vrstice ali stolpce množimo s konstanto, je ustrezna determinanta pomnožena s produktom teh faktorjev. Torej:

$$\det J_{n+1} = -R \det J_n \sin^{n+1} \phi_n - \det J_n \cos \phi_n \sin^{n-1} \phi_n = -R \det J_n \sin^{n-1} \phi_n$$

J_{n+1} je neodvisna od kota ϕ_n , zato integral razpade in ga lahko računamo rekurzivno:

$$V_{n+1} = \iiint J_{n+1} dR d\phi_{i < n} d\phi_n = \int_0^\pi d\phi_n \sin^{n-1} \phi_n \iint J_n R dR d\phi_{i < n}$$

Ko poračunamo integral in upoštevamo, da je J_n sorazmerna z R^{n-1} , dobimo

$$V_{n+1} = \sqrt{\pi} R \frac{n}{n+1} \frac{\Gamma(\frac{n}{2})}{\Gamma(\frac{n+1}{2})} V_n$$

Z začetno vrednostjo $V_2 = \pi R^2$ dobimo

$$V_3 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

in splošno formulo

$$V_n = \frac{2R^n}{n} \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}$$