

VIŠJA STATISTIČNA FIZIKA
Domača naloga: Gibbsov paradoks po klasično
&
Specifična toplota večatomnega idealnega plina

Anže Lošdorfer Božič

8. november 2009

Gibbsov paradoks po klasično

Najprej bomo obravnavali klasično objasnitev Gibbsovega paradoksa, ki povsem sledi članku Jaynesa [1], v katerem gre najti tudi več podrobnosti. Srž Gibbsovega paradoksa, ki je bil omenjen že v [2], je v tem, da klasična mehanika za združevanje večih delov enakega plina pri stalni temperaturi in stalni skupni prostornini napove povečanje entropije sistema. Tu bomo pokazali, kako lahko paradoks razrešimo znotraj klasične termodinamike, brez vpeljevanja kvantnih posledic nerazločljivosti delcev.

Oglejmo si torej razliko entropij idealnega plina za reverzibilno pot med dvema termodinamskima stanjema 1 in 2, kjer spreminjamo volumen in temperaturo sistema [2]:

$$\begin{aligned} S_2(T_2, V_2, N) - S_1(T_1, V_1, N) &= \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \right] = \\ &= Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{T_2}{T_1} . \end{aligned} \quad (1)$$

Očitno je, da temu zadosti vsaka funkcijska odvisnost entropije oblike

$$S(T, V, N) = k_B N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right] + k_B f(N) \quad , \quad (2)$$

kjer je $f(N)$ poljubna *funkcija* števila delcev. Po reverzibilni poti od 1 do 2 smo namreč spreminjali zgolj volumen sistema in njegovo temperaturo, ničesar pa nismo povedali o tem, kako se spreminja število delcev. Vkolikor sedaj zahtevamo še, da bo tako zapisana entropija tudi *ekstenzivna*, mora le-ta zadostiti skalirnemu zakonu

$$S(T, qV, qN) = qS(T, V, N) \quad 0 < q < \infty \quad . \quad (3)$$

Od tod vidimo, da mora neznana funkcija $f(N)$ zadostiti enačbi

$$f(qN) = qf(N) - qN \ln q \quad . \quad (4)$$

Ko enačbo odvajamo po q in postavimo $q = 1$, dobimo diferencialno enačbo

$$Nf'(N) = f(N) - N \quad , \quad (5)$$

katere rešitev je

$$f(N) = Nf(1) - N \ln N \quad . \quad (6)$$

Najbolj splošna ekstenzivna oblika entropije je posledično

$$S(T, V, N) = k_B N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + f(1) \right] \quad , \quad (7)$$

kjer je integracijska konstanta $f(1)$ pravzaprav kemijska konstanta. Sprememba tako definirane entropije je pri mešanju enakega plina nič, kar smo si tudi želeli, sam rezultat (7) pa smo dobili brez napeljevanja na kvantno mehaniko. Podrobnejšo izpeljavo in dodatno razpravo si more bralec, kot že omenjeno, ogledati v [1].

Specifična toplota večatomnega idealnega plina

Sedaj obravnavajmo še specifično toploto idealnega plina, katerega gradniki so večatomne molekule. Vkolikor imamo zaprt sistem z N molekulami plina, se fazna vsota za kanonični ansambel izraža kot

$$\exp(-\beta\mathcal{F}) = \mathcal{Z} = \int_{\Omega} \exp(-\beta\mathcal{H}(q_i, p_i)) \, d\Omega \quad , \quad (8)$$

kjer je Ω fazni prostor vseh kanoničnih koordinat in prirejenih impulzov, ki jih potrebujemo za popoln opis vseh prostostnih stopenj obravnavanega plina. Tu je \mathcal{F} Helmholtzeva prosta energija, s katero moremo preko termodinamskih zvez dobiti tudi izraz za specifično toploto [3]:

$$C_V = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \beta\mathcal{F}}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \quad . \quad (9)$$

V primeru enoatomnega idealnega plina je fazni prostor sestavljen zgolj iz kartezičnih koordinat in ustreznih impulzov,

$$d\Omega = \frac{d^{3N} p \, d^{3N} q}{h^{3N} N!} \quad ,$$

pri čemer smo s predfaktorjem že upoštevali (kvantno) neločljivost posameznih delcev [2]. Ker med delci v idealnem plinu ni interakcij, nastopa v Hamiltonovi funkciji zgolj njihova kinetična energija, in fazna vsota se poenostavi v

$$\mathcal{Z}_{mono} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{(2\pi)^3 h^3} \right)^N \left[4\pi \int_0^\infty p^2 \exp(-\beta p^2/2m) \, dp \right]^N \quad , \quad (10)$$

od koder dobimo

$$\mathcal{Z}_{mono} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3N/2} . \quad (11)$$

Nemudoma moremo seveda izraziti tudi prosto energijo,

$$\beta\mathcal{F} = -\ln \mathcal{Z}_{mono} = -N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \right] , \quad (12)$$

kjer smo se poslužili približka $\ln N! \approx N \ln(N/e)$ [4].

Edina temperaturna odvisnost proste energije se skriva v členu $3N/2 \ln \beta$, in z dvakratnim odvajanjem se lahko hitro prepričamo, da iz zveze (9) dobimo za specifično toploto enoatomnega plina

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B , \quad (13)$$

kar se sklada tudi z ekvipartijskim teoremom.

Večatomni idealni plin

Pri obravnavi večatomnega idealnega plina moramo poleg običajnih koordinat in gibalnih količin upoštevati tudi vibracijske in rotacijske prostostne stopnje.¹ Če privzamemo, da je plin dovolj razredčen in ga lahko opišemo z Maxwell-Boltzmannovo statistiko – torej da so stanja večinoma nezasedena, in Bosejeva oziroma Fermijeva statistika ne igrata vloge – je fazna vsota kar produkt [4]

$$\mathcal{Z}_{poly} = \mathcal{Z}_{mono} \cdot \mathcal{Z}_{rot} \cdot \mathcal{Z}_{vib} , \quad (14)$$

kjer ima tisti del fazne vsote, ki teče po stanjih kartezičnih koordinat in impulzov, enako obliko kot pri enoatomnem plinu. Odtod sledi, da lahko prosto energijo takšnega plina zapišemo kot

$$\beta\mathcal{F} = -\ln \mathcal{Z} = -N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \mathcal{Z}_{rot} \mathcal{Z}_{vib} \right] , \quad (15)$$

in tako ločeno obravnavamo posamezne prispevke k specifični toploti. Translacijski člen kot prej prispeva

$$C_V^0 = \frac{3}{2} N k_B \quad (16)$$

ter je neodvisen od temperature. V limiti visokih temperatur gre pričakovati, da bodo vsa stanja zasedena in bodo po ekvipartijskem izreku vse prostostne stopnje k celotni specifični toploti prispevale po $k_B T/2$; ako pa želimo dobiti celotno odvisnost, moramo iskati kvantno rešitev.

¹Tu morda velja omeniti, da bi že pri enoatomnem plinu lahko upoštevali tudi morebiten spin delcev, kar bi imelo za posledico $(2S + 1)$ -kratno degeneracijo stanj [4]. V nadaljevanju bomo ta prispevek izpuščali.

Prispevek nihanj molekul

Vkolikor se za začetek omejimo na idealni plin, sestavljen iz dvoatomnih molekul, se nihajni energijski nivoji posamezne molekule v harmonskem približku izražajo z znano zvezo [5]

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad ,$$

nivoji pa kot vemo tudi niso degenerirani. Fazna vsota za posamezno molekulo je

$$\mathcal{Z}_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\omega) \quad , \quad (17)$$

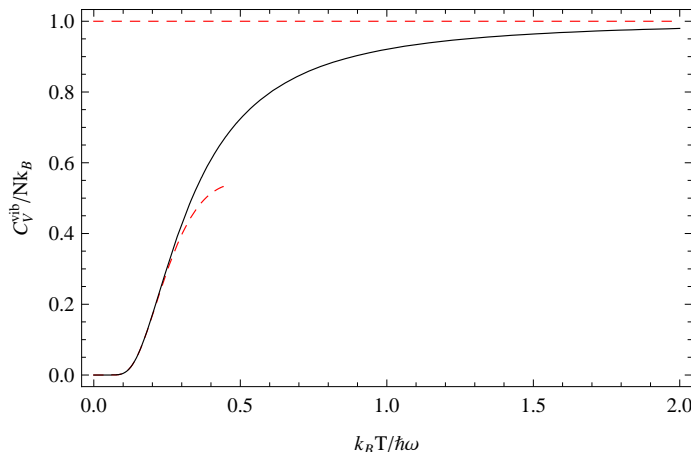
kjer zaradi hitre konvergence vsoto formalno računamo do neskončnosti [4], energijo pa sedaj štejemo od ničelne energije oscilatorja. Vsota je elementarna, za vibracijski prispevek k prosti energiji pa tako dobimo

$$\beta\mathcal{F}_{vib} = -N \ln \mathcal{Z}_{vib} = -N \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \quad . \quad (18)$$

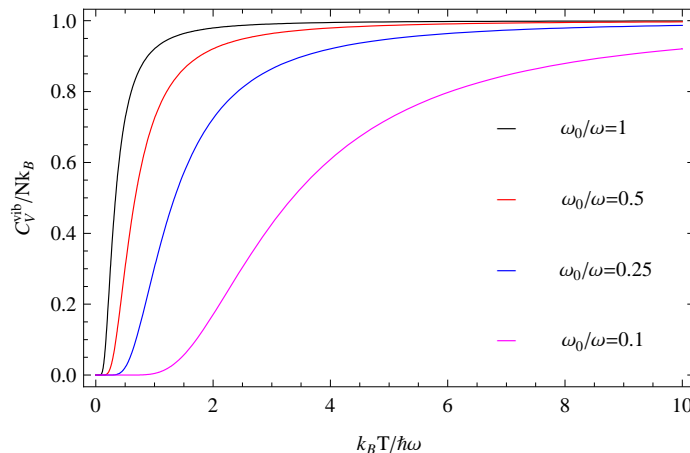
Dvakratno odvajanje nam zopet da prispevek nihanj molekul k specifični toploti:

$$C_V^{vib} = Nk_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad . \quad (19)$$

V visokotemperaturni limiti pričakovano dobimo konstanten prispevek, $C_V^{vib} \rightarrow Nk_B$, dočim specifična toplota pri nizkih temperaturah eksponentno pojema proti nič, $C_V^{vib} \rightarrow Nk_B(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega}$. Celotna temperaturna odvisnost vibracijskega prispevka (19) je prikazana na Sliki 1, njeno spreminjanje za različne velikosti nihajne frekvence ω pa na Sliki 2.



Slika 1: *Vibracijski prispevek k specifični toploti dvoatomnega idealnega plina in visoko- ter nizkotemperaturni limiti.*



Slika 2: Vibracijski prispevek k specifični toploti dvoatomnega idealnega plina za različne velikosti nihajne frekvence ω , merjene glede na neko karakteristično frekvenco ω_0 .

Podobna obravnava je mogoča tudi za idealne pline, ki jih tvorijo večatomne molekule, le da moramo upoštevati, da ima n -atomna molekula $3n - 6$ nihajnih prostostnih stopenj (oziroma, v primeru ko je molekula linearna, $3n - 5$). Vsaki prostostni stopnji pripada lastni nihajni način s frekvenco ω_α , posamezni nihajni načini pa so lahko tudi degenerirani [6]. V harmonskem približku so vsi nihajni načini neodvisni, in nastopajo v izrazu za prosto energijo kot

$$\beta \mathcal{F}_{vib} = N \sum_{\alpha} g_{\alpha} \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\alpha})] \quad , \quad (20)$$

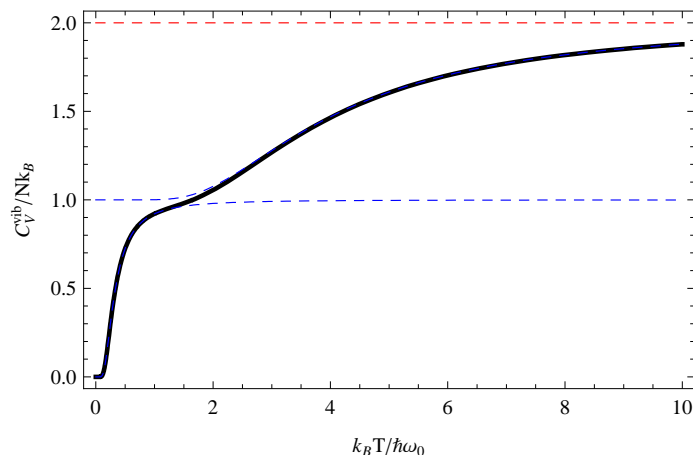
kjer je g_{α} degeneracija nihajnega načina s frekvenco ω_{α} . V visokotemperaturni limiti vsak nihajni način k specifični toploti ponovno prispeva po Nk_B .

Za skrajno poenostavljen primer troatomne molekule, kjer imamo le dva nihajna načina z lastnima frekvencama ω_0 in $\omega_1 = 12.5\omega_0$, prikazuje Slika 3 odvisnost nihajnega prispevka k specifični toploti od temperature. Ker je druga lastna frekvenca toliko manjša od prve, so pri nižjih temperaturah vzbujeni predvsem lastni načini z ω_0 . Tudi ko so slednji že skoraj povsem vzbujeni, je prispevek načinov z ω_1 majhen, in plin se obnaša, kot da je sestavljen iz dvoatomnih molekul. Šele v visokotemperaturni limiti so vzbujeni vsi nihajni načini, ki k specifični toploti tedaj prispevajo $2Nk_B$.

Prispevek rotacij molekul

Znova se najprvo omejimo na dvoatomni idealni plin. Tu moramo ločiti dva primera: ko sta atoma, ki gradita posamezno molekulo, različna in primer, ko sta enaka.

Za plin molekul, sestavljenih iz dveh različnih atomov, se rotacijski nivoji



Slika 3: Specifična toplota poenostavljenega primera troatomnega plina z le dvema lastnima nihajnima načinoma s frekvencama ω_0 in $\omega_1 = 12.5\omega_0$.

zapišejo kot [5]

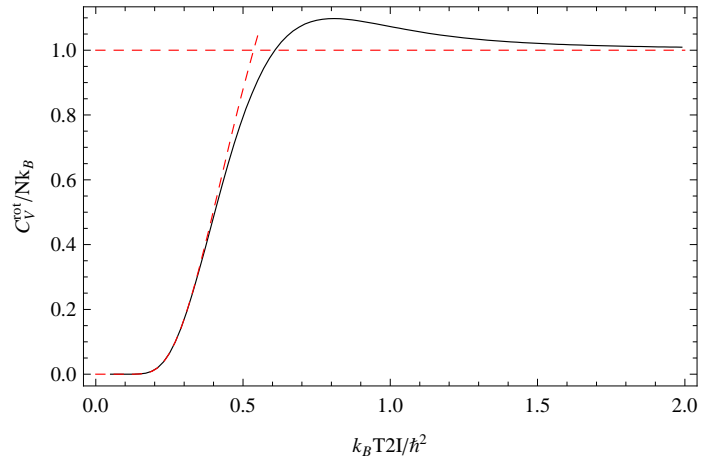
$$E_l = \hbar^2 \frac{l(l+1)}{2I} \quad ,$$

kjer je $I = m'r_0$ vztrajnostni moment molekule (m' je reducirana masa, r_0 pa ravnovesna razdalja med atomoma). Vsak energijski nivo je $(2l+1)$ -krat degeneriran, zato se fazna vsota v tem primeru zapiše kot

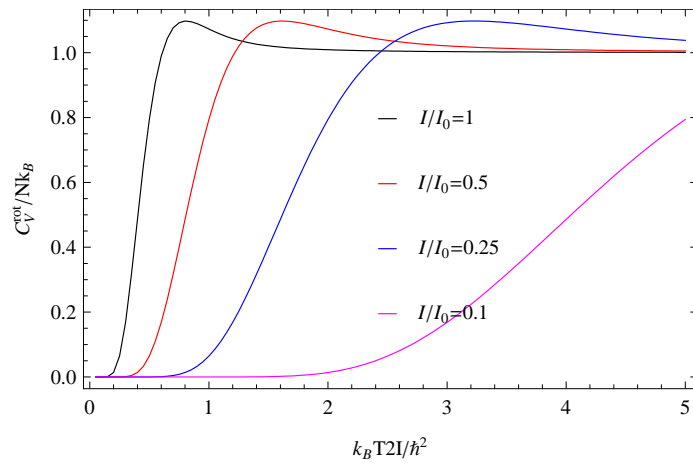
$$\mathcal{Z}_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(-\beta \hbar^2 l(l+1)/2I) \quad . \quad (21)$$

Vrste ni moč izračunati tako enostavno kot v primeru nihanj molekul, analitično lahko izvednotimo le obe limiti. V limiti visokih temperatur lahko vsoto prevedemo na integral, in dobimo $\mathcal{Z}_{rot} \approx \int_0^{\infty} 2l^2 \exp(-\beta \hbar^2 l^2/2I) dl = 2I/\beta \hbar^2$; vsaka molekula k specifični toploti torej prispeva k_B za dve prostostni stopnji vrtenja. V nasprotni limiti nizkih temperatur pa moremo preprosto sešteti nekaj najnižjih členov, $\mathcal{Z}_{rot} \approx 1 + 3 \exp(-\beta \hbar^2/I)$, od koder dospemo do $C_V^{rot} \rightarrow 3Nk_B(\beta \hbar^2/I)^2 \cdot \exp(-\beta \hbar^2/I)$. Celotna temperaturna odvisnost rotacijskega prispevka je prikazana na Sliki 4, njeno spreminjanje za različne velikosti vztrajnostnega momenta I pa na Sliki 5.

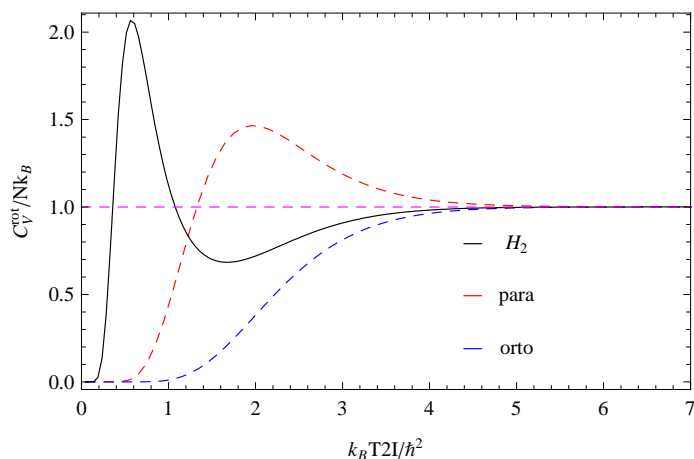
Dvoatomni plin, v katerem so molekule tvorjene iz enakih atomov, moramo obravnavati nekoliko drugače. Najpogosteje omenjan primer je molekula vodika: protonski jedri sta enaki in imata polovičen spin, zato mora biti njuna celotna valovna funkcija (krajevni in spinski del) antisimetrična. Konfiguraciji z antisimetričnim spinskim delom ($S=0$) običajno pravimo *paravodik*, njen krajevni del pa mora biti posledično simetričen. Ta zahtevk nam omeji možna stanja vrtilne količine na $l=0, 2, 4, \dots$, saj gre parnost sfernih harmonikov kot $P = (-1)^l$. Konfiguraciji s simetričnim spinskim delom ($S=1$) pravimo *ortovodik*, možna kvantna števila pa so sedaj $l=1, 3, 5, \dots$. Slednje stanje ima



Slika 4: Rotacijski prispevek k specifični toploti dvoatomnega idealnega plina in visokoter nizkotemperaturni limiti.



Slika 5: Rotacijski prispevek k specifični toploti dvoatomnega idealnega plina za različne velikosti vztrajnostnega momenta I , merjenega glede na nek karakteristični moment I_0 .



Slika 6: Rotacijski prispevek k specifični toploti idealnega plina vodikovih molekul in specifični toploti para- in ortovodika.

zavoljo spina še dodatno 3-kratno degeneracijo. Celotna fazna vsota se tako zapiše

$$\mathcal{Z} = \sum_{l=\text{sod}} (2l+1) \exp(\dots) + 3 \sum_{l=\text{lih}} (2l+1) \exp(\dots) = \mathcal{Z}_{\text{para}} + 3\mathcal{Z}_{\text{orto}} \quad . \quad (22)$$

Slika 6 prikazuje specifično toploto, ki jo dobimo iz gornjega izraza za fazno vsoto, kot tudi specifični toploti ločenih stanj paravodika ($\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{para}}$) in ortovodika ($\mathcal{Z} = 3\mathcal{Z}_{\text{orto}}$).

Literatura

- [1] Jaynes, E.T., *The Gibbs paradox*, In Maximum Entropy and Bayesian Methods, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland 1992
- [2] Čopar, S., *Izpeljava entropije idealnega plina*, domača naloga pri Višji statistični fiziki, 2009
- [3] Huang, K., *Statistical Mechanics*, Wiley, New York 1987
- [4] Landau, L.D. in Lifšic, E.M., *Statistical Physics, Part 1*, Pergamon Press 1980
- [5] Landau, L.D. in Lifšic, E.M., *Quantum Mechanics*, Butterworth Heinemann 2006
- [6] Landau, L.D. in Lifšic, E.M., *Mechanics*, Butterworth Heinemann 2006
- [7] Kubo, R., *Thermodynamics*, Wiley, New York 1968