

Klasyczna mechanika statystyczna Gibbsa I

Wstępne uwagi

- Materia nas otaczająca, w szczególności gazy będące centralnym obiektem naszego zainteresowania, zbudowane są z atomów. Podstawą opisu gazu powinny być tedy prawa mechaniki rządzące zachowaniem atomów.
- Liczba atomów w układzie makroskopowym jest rzędu liczby Avogadro¹ $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$, więc jeśli nawet pominiemy strukturę wewnętrzną atomów i będziemy je traktowali jako klasyczne punkty materialne, liczba (sprzężonych) równań ruchu jest tak wielka, że ich rozwiązanie jest zadaniem niewyobrażalnym.
- Makroskopowe charakterystyki gazu, np. ciśnienie, zależą od zachowań poszczególnych atomów, lecz uśrednionych po czasie τ dużo dłuższym niż charakterystyczny czas, w którym atom gazu zmienia swój stan. Jeśli $\mathbf{r}(t)$ oznacza położenia w chwili czasu t wszystkich N atomów gazu tzn. $\mathbf{r}(t) \equiv \{\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\}$, a $\mathbf{p}(t)$ ich pędy $\mathbf{p}(t) \equiv \{\mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)\}$, to celem mechaniki statystycznej jest określenie wielkości

$$\langle A \rangle \equiv \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} dt' A(\mathbf{r}(t'), \mathbf{p}(t')), \quad (1)$$

gdzie $A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$ jest charakterystyką gazu zależną od położenia i pędów wszystkich atomów, która akurat nas interesuje.

- Hipoteza ergodyczna orzeka, że średnia po czasie równa jest średniej po zespole stanów mikroskopowych (mikrostanów)

$$\frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} dt' A(\mathbf{r}(t'), \mathbf{p}(t')) = \frac{\int d^{3N}r \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) A(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\int d^{3N}r \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})}, \quad (2)$$

gdzie $d^{3N}r \equiv d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N$, $\frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \equiv \frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3p_2}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d^3p_N}{(2\pi\hbar)^3}$, a mikrostanem (\mathbf{r}, \mathbf{p}) jest zbiór położenia i pędów wszystkich cząsteczek gazu zgodnych z danym makrostanem określonym przez takie parametry jak objętość i energia, $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ jest gęstością czy częstością występowania mikrostanu (\mathbf{r}, \mathbf{p}) . Choć zajmujemy się tutaj teorią klasyczną, wprowadziliśmy stałą Plancka $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$, aby element przestrzeni fazowej $d^3r \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$ był bezwymiarowy, czego użyteczność ujawni się wkrótce, a także po to, żeby podejście klasyczne łatwiej było porównać z kwantowym, które omówimy później.

- Hipoteza ergodyczna jest obszarem aktywnych badań, głównie matematyków. Zachowania pewnych prostych układów mechanicznych są zgodne z hipotezą, inne zdają się jej przeczyć. Nasza wiedza o ewolucji w przestrzeni fazowej układów tak złożonych jak choćby najprostsze gazy jest wciąż ograniczona, więc hipoteza ergodyczna jest daleka od rozstrzygnięcia.
- Mechanika statystyczna Gibbsa zakłada prawdziwość hipotezy ergodycznej i opisuje układy statystyczne, uśredniając wielkości mikroskopowe po odpowiednio wybranych, w zależności od warunków zewnętrznych, zespołach mikrostanów.

¹Amedeo Avogadro (1776 - 1856) – włoski fizyk, jeden z twórców atomistycznej teorii budowy materii.

Zespół mikrokanoniczny

- Zespół mikrokanoniczny jest zbiorem mikrostanów układu izolowanego, przy czym zakładamy, że mikrostany są równomiernie rozłożone w przestrzeni fazowej, a więc gęstość mikrostanów jest stała tzn. $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \text{const}$. Ponieważ wybór konkretnej wartości tej stałej nie ma żadnego znaczenia, jak pokazuje równanie (2), wybieramy $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = 1$. Innymi słowy przyjmuje się, że wszystkie mikrostany układu izolowanego są równoprawdopodobne - jest to fundamentalne założenie równych a priori prawdopodobieństw.
- Mówienie o prawdopodobieństwie jest tutaj nieco mylące, gdyż mechanika klasyczna jest teorią deterministyczną, nie zaś probabilistyczną. Powinno się więc raczej mówić o założeniu, że wszystkie mikrostany układu izolowanego występują równie często w trakcie jego ewolucji czasowej, lub inaczej, że częstość występowania jest taka sama dla wszystkich mikrostanów.
- Twierdzenie Liouville'a stwierdza, że w układach konserwatywnych lokalna gęstość mikrostanów jest stała wzdłuż trajektorii cząstki, więc jeśli początkowo rozkład mikrostanów jest jednorodny, to takim pozostaje w późniejszych chwilach czasu. Niestety założenia o równych prawdopodobieństwach to istotnie nie uprawomocnia.
- Podstawową wielkością zespołu mikrokanonicznego jest jego (bezwymiarowa) objętość fazowa

$$\Gamma_N(U, V) \equiv \int_{U \leq \mathcal{H} \leq U + \delta U} d^{3N}r \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (3)$$

gdzie $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ jest funkcją Hamiltona układu. Całkowanie wykonujemy po takich położeniach i pędach wszystkich cząstek, że ich całkowita energia mieści się między U a $U + \delta U$. Wielkość δU jest dokładnością z jaką określamy energię układu.

- Zamiast ograniczać obszar całkowania, można pod całkę (3) wstawić funkcję

$$\exp \left[-\frac{(U - \mathcal{H})^2}{2(\delta U)^2} \right], \quad (4)$$

która spowoduje podobny skutek. Ponieważ

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta U} \exp \left[-\frac{(U - \mathcal{H})^2}{2(\delta U)^2} \right] \xrightarrow{\delta U \rightarrow 0} \delta(U - \mathcal{H}), \quad (5)$$

gdzie $\delta(U - \mathcal{H})$ jest deltą Diraca, definicję (3) możemy przepisać w bardziej użytecznej postaci

$$\Gamma_N(U, V) \equiv \delta U \int d^{3N}r \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \delta(U - \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})). \quad (6)$$

Zauważmy, że funkcja Diraca ma wymiar odwrotności swojego argumentu. To chociażby wymaga pojawienia się czynnika δU , którego wartość nie ma jednak żadnego istotnego znaczenia i dlatego pominieliśmy w równaniu (6) dodatkowy mnożnik $\sqrt{2\pi}$.

- Związek z termodynamiką określamy, definiując entropię układu słynnym wzorem²

$$S(U, V) \equiv k_B \ln \Gamma_N(U, V), \quad (7)$$

w którym $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ jest stałą Boltzmann. Dzięki niej entropię wyrażamy w jednostkach $\frac{\text{J}}{\text{K}}$. Zgodnie ze wzorem (7) entropia danego stanu makroskopowego jest logarytmem z liczby mikrostanów, które realizują ten makrostan.

²Wzór ten w postaci $S = k \log W$ umieszczony jest na nagrobku Ludwiga Boltzmann (1844 - 1906).

- Wykażemy teraz, że entropia określona wzorem (7) ma dwie własności entropii termodynamicznej. Po pierwsze, że jest wielkością ekstensywną, po drugie zaś, że temperatura T otrzymana z formuły

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad (8)$$

jest wspólna dla układów w równowadze. Aby wykazać wspomniane dwie własności, podzielimy nasz układ na dwa podukłady takie, że

$$N = N_a + N_b, \quad V = V_a + V_b, \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b. \quad (9)$$

Objętość fazową całego układu zapisujemy teraz jako

$$\Gamma_N(U, V) = \frac{1}{\delta U} \int_0^U dU_a \Gamma_{N_a}(U_a, V_a) \Gamma_{N_b}(U - U_a, V_b). \quad (10)$$

Widzimy, że podstawiając objętości fazowe w postaci (6) do wzoru (10) i wykonując całkowanie po U_a , objętość fazowa całego układu znów ma postać (6). Niech $U_a = \bar{U}_a$ będzie wartością energii podukładu a , przy której funkcja podcałkowa osiąga maksimum. Wówczas wartość całki (10) można oszacować z dołu i z góry, mnożąc wartość funkcji podcałkowej w maksimum przez dokładność określenia energii, czyli δU , lub przez cały zakres całkowania to jest U . W ten sposób znajdujemy

$$\Gamma_{N_a}(\bar{U}_a, V_a) \Gamma_{N_b}(\bar{U}_b, V_b) \leq \Gamma_N(U, V) \leq \frac{U}{\delta U} \Gamma_{N_a}(\bar{U}_a, V_a) \Gamma_{N_b}(\bar{U}_b, V_b), \quad (11)$$

gdzie $\bar{U}_b \equiv U - \bar{U}_a$. Jeśli zlogarytmujemy nierówność (11) i skorzystamy z definicji (7), dostajemy

$$S_a(\bar{U}_a, V_a) + S_b(\bar{U}_b, V_b) \leq S(U, V) \leq S_a(\bar{U}_a, V_a) + S_b(\bar{U}_b, V_b) + k_B \ln \frac{U}{\delta U}. \quad (12)$$

Zwróćmy uwagę, że S i $U/\delta U$ są rzędu N , co będzie ewidentne, gdy wkrótce rozważymy gaz idealny, więc dolne i górne oszacowanie różni się o wielkość rzędu $\ln N$. Należy przy tym pamiętać, że $N \gg \ln N$, bo $N \gg 1$. Dochodzimy więc do przybliżonej równości

$$S(U, V) = S_a(\bar{U}_a, V_a) + S_b(\bar{U}_b, V_b), \quad (13)$$

kóra oznacza ekstensywność entropii.

- Zauważmy teraz, że skoro \bar{U}_a jest energią podukładu a , przy której funkcja podcałkowa we wzorze (10) osiąga maksimum, to zachodzi

$$\left. \frac{\partial}{\partial U_a} \Gamma_{N_a}(U_a, V_a) \Gamma_{N_b}(U - U_a, V_b) \right|_{U_a = \bar{U}_a} = 0. \quad (14)$$

Obliczając pochodną, warunek (14) możemy zapisać jako

$$\frac{1}{\Gamma_{N_a}(\bar{U}_a, V_a)} \frac{\partial \Gamma_{N_a}(\bar{U}_a, V_a)}{\partial \bar{U}_a} = \frac{1}{\Gamma_{N_b}(\bar{U}_b, V_b)} \frac{\partial \Gamma_{N_b}(\bar{U}_b, V_b)}{\partial \bar{U}_b}, \quad (15)$$

co po skorzystaniu z definicji entropii (7) i termodynamicznej tożsamości (8) daje $T_a = T_b$. Widzimy, że dwie części tego samego układu będącego w równowadze, lub dwa podukłady będące wzajemnie w równowadze, mają tę samą temperaturę, co jest właśnie jej fundamentalną własnością.

Gaz idealny

- Rozważmy teraz gaz idealny, czyli układ, którego energia jest zdominowana przez energię kinetyczną tworzących go cząstek, tak że energię potencjalną można w całości pominąć. Wówczas funkcja Hamiltona ma postać

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (16)$$

gdzie m jest masą cząstki gazu.

- Podstawiając funkcję Hamiltona (16) do wyrażenia na objętość fazową (6), wykonujemy trywialne całki po położeniach wszystkich cząstek, z których każda daje czynnik V , i tak otrzymujemy

$$\Gamma_N(U, V) = \delta U V^N \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \cdots \frac{d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3} \delta\left(U - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right). \quad (17)$$

Obliczenie całek po pędach utrudnia obecność delty Diraca, której pozbywamy się, dokonując transformacji Laplace'a objętości fazowej względem U . Obliczamy więc

$$\Gamma_N(\beta, V) = \int_0^\infty dU e^{-\beta U} \Gamma_N(U, V), \quad (18)$$

co daje

$$\Gamma_N(\beta, V) = \delta U V^N \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \cdots \frac{d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right). \quad (19)$$

Widzimy, że całki po pędach faktoryzują się, to znaczy wyrażenie (19) można przedstawić jako iloczyn N całek, każda po pędzie jednej cząstki. Jeśli całkę po pędzie jednej cząstki zapiszemy we współrzędnych kartezjańskich, to następuje jeszcze faktoryzacja na trzy całki po składowych pędu p_x , p_y i p_z . Tak zatem objętość fazowa (19) przyjmuje postać

$$\Gamma_N(\beta, V) = \delta U V^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_x^2\right) \right]^{3N}. \quad (20)$$

Wykonując całkę gaussowską wedle wzoru

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (21)$$

znajdujemy

$$\Gamma_N(\beta, V) = \delta U V^N \left[\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right]^{\frac{3N}{2}}. \quad (22)$$

Aby otrzymać $\Gamma_N(U, V)$, należałoby wyliczyć odwrotną transformację Laplace'a, co wymaga pewnej wiedzy z analizy zespolonej. My skorzystamy z gotowego wzoru

$$\int_0^\infty dU e^{-\beta U} U^\nu = \frac{\Gamma(\nu + 1)}{\beta^{\nu+1}}, \quad (23)$$

gdzie $0 \leq \nu \in \mathbb{R}$, a $\Gamma(x)$ jest funkcją gamma, która dla argumentu będącego liczbą całkowitą wyraża się przez silnię, to jest $\Gamma(n) = (n-1)!$. Zauważmy, że całka (23) jest elementarna dla całkowitych wartości ν . Wykorzystując wzór (23) z $\nu = \frac{3N}{2} - 1$, znajdujemy

$$\Gamma_N(U, V) = \delta U V^N \left[\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \frac{U^{\frac{3N}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \quad (24)$$

- Jeśli przyjąć grube oszacowanie funkcji $\Gamma(x)$ jako $\approx x^x$ dla $x \gg 1$, objętość fazowa gazu idealnego ostatecznie wynosi

$$\Gamma_N(U, V) = \frac{\delta U}{U} \left[V \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right]^N. \quad (25)$$

- Zgodnie z definicją (7) entropia dana przez objętość fazową (25) równa jest

$$S(U, V) = Nk_B \ln \left[V \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right], \quad (26)$$

gdzie pominęliśmy jako zanedbywalnie mały człon $\ln \frac{\delta U}{U}$ rzędu $\ln N$. Zwróćmy uwagę, że argument logarytmu w (26) jest, jak i powinien być, bezwymiarowy.

- Korzystając z tożsamości (8), znajdujemy odwrotną temperaturę jako

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2U}, \quad (27)$$

co przekształcone daje słynny wzór

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (28)$$

- Ciśnienie definiujemy poprzez łatwą do wykazania tożsamość termodynamiczną

$$p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U, \quad (29)$$

która prowadzi do dobrze znanego równania stanu gazu doskonałego

$$pV = Nk_B T. \quad (30)$$

Tak zatem wyprowadziliśmy, stosując zespół mikrokanoniczny, własności gazu idealnego.

Paradoks Gibbsa

- Podzielmy myślowo układ z gazem idealnym na dwie części tak, że

$$N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2, \quad U = U_1 + U_2, \quad (31)$$

przy czym

$$\frac{N}{V} = \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}, \quad \frac{U}{N} = \frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2}, \quad (32)$$

co oznacza, że gęstość cząstek i energia na jedną cząstkę są w obu podukładach równe sobie.

- Spodziewamy się, że zachodzi

$$S(U, V) = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2). \quad (33)$$

Gdy zastosujemy wzór (26), równości (31, 32) i policzymy entropie po lewej i prawej stronie równania (33), spotyka nas przykra niespodzianka - relacja (33) nie zachodzi, bo

$$N \ln V \neq N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2, \quad (34)$$

o czym łatwo się przekonać wybierając np. $N_1 = N_2 = N/2$ i $V_1 = V_2 = V/2$. Obliczanie entropii na dwa sposoby dało różny wynik. Zaistniały problem nazywa się paradoksem Gibbsa, który zwykle przedstawia się jako nieprawomocny wzrost entropii przy mieszaniu dwóch porcji takiego samego gazu.

- Rozwiązanie paradoksu polega na podzieleniu objętości fazowej (3) lub (6) przez $N!$, aby wyeliminować mikrostany różniące się jedynie przypisaniem numerów cząstek pozycjom i pędom w przestrzeni fazowej. Jeśli bowiem mamy N cząstek i N par położenie-pęd, to cząstki możemy przypisać tym parom na $N!$ sposobów. Gibbs w przeblysku geniuszu domyślił się tego rozwiązania nim jeszcze narodziła się mechanika kwantowa, która usankcjonowała fundamentalną nierozróżnialność cząstek identycznych.
- Uwzględnivszy czynnik $1/N!$ w definicji objętości fazowej (6), zamiast formuły (26) znajdujemy entropię jako

$$S(U, V) = Nk_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right], \quad (35)$$

co odpowiada odjęciu $Nk_B \ln N$ od wyrażenia (26). Wprowadzona zmiana nie ma wpływu na energię (28) i równanie stanu (30), usuwa natomiast paradoks Gibbsa, gwarantując zachodzenie równości (33), jeśli spełnione są (31, 32).

- Pojawia się trudne pytanie, dlaczego wystąpił paradoks Gibbsa, skoro udowodniliśmy ekstensywność entropii, czyli wzór (13), a z drugiej strony, czy dowód równości (13) zachowuje swą moc, jeśli wprowadzimy dodatkowy czynnik $\frac{1}{N!}$ w definicji objętości fazowej (3). Dowód ekstensywności entropii można pogodzić z dzieleniem przez $N!$, jeśli przyjąć, że w przypadku dwóch wydzielonych podukładów cząstki należące do jednego z nich są nierozróżnialne między sobą, lecz odróżniają się od cząstek z drugiego podukładu. Wówczas objętość fazowa całości, jak we wzorze (10), zawiera czynnik $\frac{1}{N_1!N_2!}$ nie zaś $\frac{1}{N!}$ i dowód równości (13) przebiega bez zmian. Jeżeli cząstki należące do różnych układów traktujemy jako nierozróżnialne, we wzorze (13) wystąpi dodatkowy czynnik $\frac{N_1!N_2!}{N!}$ i równość (13) jest naruszona.