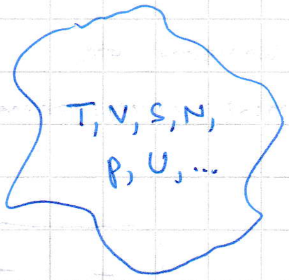
**Makrotila:** systeemin kuvaus sen makroskooppisten fysikaalisten ominaisuuksien kautta.




Esim. hiukkastiheys $\rho(\vec{r})$, lämpötila $T$, tilavuus $V$, hiukkasmäärä $N$, energia $E$ (sisäenergia $U = \langle E \rangle$) jne.

Monet näistä mitattavia suureita.

Systeemin tasapainotila vastaava makrotila on sama kuin klassisen termodynamiikan termodynaaminen tila (jota määritelmän mukaan on aina tasapainotila).

**Mikrotila:** systeemin yksityiskohtainen, tarkka kuvaus mikroskooppisella tasolla (meillä: atomit, molekyylit).

Kukin mikrotila vastaa yhtä ja tiettyä systeemin makrotilaa. Kutakin makrotilaa vastaa yleisesti suunnaton määrä erilaisia mikrotiloja(*.

*) Poikkeuksia tähän on, systeemin koko on yksi vaikuttava tekijä.

Esim. Klassinen yksinkertainen kaasu: kaikkien kaasuhiukkasten paikka- ja liikemäärävektorit ovat systeemin tarkka & täydellinen mikroskooppinen kuvaus; $\{\vec{r}, \vec{p}\}$ on tietty mikrotila.

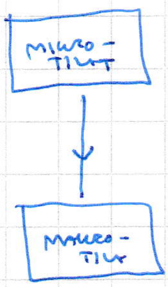
Esim. Kvanttimekaanisen systeemin mikrotilan antaa kaikki systeemin tilaa karakterisoivat kvanttiluvut (tai valinnaisesti systeemin aaltofunktio).

---

Statistisen fysiikan tavoite:

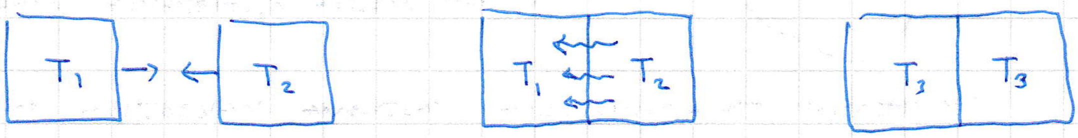
1) Määrittää systeemin mikrotilojen tarkka jakauma.

2) Ennustaa/selittää systeemin makroskooppiset tai yleisesti mitattavat ominaisuudet mikrotasosta lähtien.



# LÄMPÖTILA

TARKASTELLAAN LÄMPÖTILAN TASOITTUMISTA KAHDEN ERI LÄMPÖTILASSA ($T_1, T_2 > T_1$) OLEVAN SYSTEEMIN MUODOSTAMASSA ERISTETYSSÄ KOKONAISUUDESSA:




TUODAAN SYSTEEMIT YHTEEN

ENERGIAN NETTOVIRTA MIKROSKOOPPISTEN VAPAUSASTEIDEN KAUTTA (LÄMPÖ)

SYSTEEMIT LOPUSSA SAMASSA LÄMPÖTILASSA.

TERMODYNAMIIKKA KERTOO MITÄ TAPAHTUU: ENERGIA VIRTAA, MUUTOS JOISSAIN TERMOMETRISISSÄ OMINAISUUKSISSA → LÄMPÖTILAN FENOMENOLOGINEN MITTAUS; ABSOLUUTTINEN ASTEIKKO CARNOT'N KONEEN HYÖTYSUHTEEN JA IDEAALIKAASUN TILANYHTÄLÖN KAUTTA. (TUTTUA ASIAA, EIKÖS NIIN?)

STATISTINEN FYSIIKKA PYSTYY PAREMPAAN. VOIMME SELITTÄÄ MIKSI JA MILLÄ EHDOILLA TÄMÄ KAIKKI TAPAHTUU
⇒ LÄMPÖTILAN FUNDAMENTAALIMPI JA YLEISEMPI MÄÄRITELMÄ AINEEN MIKROTASOLTA LÄHTIEN.

---

ERISTETTY SYSTEEMI: N, V, E VAKIOITA
EI MINKÄÄNLAISTA VUOROVAIKUTUSTA YMPÄRISTÖN KANSSA (IDEALISAATIO).

POSTULAATTI #1: KUN SYSTEEMI ON ERISTETTY, KAIKKI SEN MIKROTILAT OVAT YHTÄ TODENNÄKÖISIÄ.
(NK. YHTÄ SUURIEN Á PRIORI TODENNÄKÖISYYKSIEN OLETUS)

KUULOSTAA JÄRKEVÄLTÄ; EI VOI JUURIKAAN KEKSIÄ MITÄÄN PERUSTETTA SILLE, MIKSI JONKIN MIKROTILAN TODENNÄKÖISYYS OLISI SUUREMPI KUIN JONKUN TOISEN (KAIKILLA TILOILLA SAMA ENERGIA JNE.)

PRAGMAATTINEN NÄKÖKULMA: STATISTISEN FYSIIKAN N. 150-VUOTINEN HISTORIA ON KÄYTÄNNÖN KAUTTA VALIDOINUT TÄMÄN POSTULAATIN.

POSTULAATTI #2: SYSTEEMI ON DYNAAMINEN; SEN MIKROTILA MUUTTUU JATKUVASTI AJASSA.

HUOMIO 1: OK, HIUKKASET LIIKKUVAT JA VUOROVAIKUTTAVAT. TÄMÄ POSTULAATTI ON HELPPO HYVÄKSYÄ.

HUOMIO 2: JOS SYSTEEMIN MIKROTILA EI MUUTU, VIELÄ PAREMPI! (JOSKIN TYLSEMPÄÄ). TÄLLÖIN ONGELMA ON JO PERIAATTEESSA RATKAISTU.

---

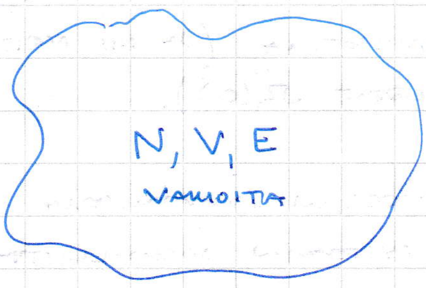
POSTULAATTI #3: KUN AIKAA KULUU KYLLIKSI, SYSTEEMI KÄY LÄPI KAIKKI SILLE MAHDOLLISET MIKROTILAT JA VIETTÄÄ NIISSÄ KUSSAKIN YHTÄ PALJON AIKAA. (ERGODINEN HYPOTEESI)

HUOMIO: TÄTÄ EI VOI YLEISESTI TODISTAA JA ON OLEMASSA RUNSAASTI EI-ERGODISIA SYSTEEMEITÄ. TÄLLÄ KURSSILLA EMME MENE SEN SYVEMMÄLLE AIHEESEEN, OTA TÄMÄ "HYVÄ TIETÄÄ" -ASIANA.

---

KUTEN TERMODYNAMIIKASSAKIN, STATISTISESSA FYSIIKASSA KAIKKI PERIAATTEESSA LÄHTEE ERISTETYISTÄ SYSTEEMEISTÄ (TS. MIKROKANONISESTA JOUKOSTA, KTS. ALLA).

KAIKKI SEURAAVA TEORIAN KEHITYS NOJAA ERISTETYN SYSTEEMIN OMINAISUUKSIIN (VAKIO NVE) JA YLLÄ OLEVIIN POSTULAATTEIHIN.




KAIKKI MIKROTILAT YHTÄ TODENNÄKÖISIÄ.

SYSTEEMIN MIKROTILA MUUTTUU JATKUVASTI AJASSA.

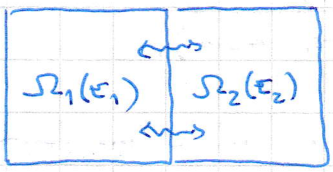
**BOLTZMANN:** MAKROSKOOPPISEN SYSTEEMIN TODENNÄKÖISIN MAKROTILA ON <u>YLIVOIMAISESTI</u> TODENNÄKÖISIN. TÄMÄ ON SYSTEEMIN TASAPAINOTILA.

TOISIN SANOEN, SE MAKROTILA, JOTA VASTAA SUURIN MÄÄRÄ ERILAISIA MIKROTILOJA ON SYSTEEMIN TASAPAINOTILA, JONKA HAVAITSEMME. VIELÄPÄ NIIN, ETTÄ TÄTÄ MAKROTILAA VASTAAVA MIKROTILOJEN LUKUMÄÄRÄ $\Omega$ ON MURSKAAVAN YLIVOIMAISESTI SUUREMPI KUIN MITÄ TAHANSA SYSTEEMIN MAKROTILAA VASTAAVA MIKROTILOJEN LUKUMÄÄRÄ.

(JÄLLEEN: PERUSAJATUS ON MAALAISJÄRJELLÄ HELPPO HYVÄKSYÄ, MIKÄLI VÄITE ERI MAKROTILOJA VASTAAVIEN MIKROTILOJEN LUKUMÄÄRIEN SUHTEISTA PITÄÄ PAIKKANSA.)

## TERMINEN TASAPAINO

TARKASTELLAAN ERISTETTYÄ SYSTEEMIÄ, JONKA KAKSI OSASYSTEEMIÄ OVAT TERMISESSÄ TASAPAINOSSA KESKENÄÄN (EI MEKAANISTA KYTKENTÄÄ, EI HIUKKASTEN VAIHTOA).




$E_{kok} = E_1 + E_2$ ← VAKIO

OLETETAAN OSASYSTEEMIEN 1, 2 VÄLISEN KYTKENNÄN OLEVAN KYLLIN HEIKKO, JOTTA SYSTEEMIT VOIDAAN KATSOA TOISISTAAN TILASTOLLISESTI RIIPPUMATTOMIKSI.

TÄLLÖIN ESIM. JOKAISTA SYSTEEMIN 1 MIKROTILAA, JOLLA ON ENERGIA $E_1$ VASTAA $\Omega_2(E_2)$ MAHDOLLISTA SYSTEEMIN MIKROTILAA (JA SIIS NÄITÄ SYSTEEMIN 1 MIKROTILOJA ON JOKIN MÄÄRÄ $\Omega_1(E_1)$).

TIETYLLÄ ENERGIAN JAKAUTUMISELLA $E_1$, $E_2$ $(= E_{kok} - E_1)$ <u>KOKO</u> ERISTETYN SYSTEEMIN MAHDOLLISTEN MIKROTILOJEN MÄÄRÄ ON

$$\boxed{\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)}$$

HUOM! $E_2 = E - E_1$

(BOLTZMANNIN MUKAAN) TASAPAINOTILASSA MIKROTILOJEN MÄÄRÄ ON MAKSIMAALINEN. TÄSTÄ SAADAAN EHTO

$$\frac{d\Omega(E_1)}{dE_1} = 0 \iff \Omega_2 \cdot \frac{d\Omega_1}{dE_1} + \Omega_1 \cdot \frac{d\Omega_2}{dE_1} = 0$$

$$\iff \frac{1}{\Omega_1}\frac{d\Omega_1}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2}\frac{d\Omega_2}{dE_2} \quad (\text{koska } dE_1 = -dE_2)$$

TÄMÄ VOIDAAN VIELÄ ILMAISTA MUODOSSA

$$\boxed{\frac{d \ln \Omega_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2(E_2)}{dE_2}}$$

TERMISEN TASAPAINON EHTO

---

TERMINEN TASAPAINO TARKOITTAA (0. PÄÄSÄÄNNÖN MUKAAN!) SITÄ, ETTÄ VUOROVAIKUTTAVIEN SYSTEEMIEN LÄMPÖTILA ON SAMA. TÄLLÖIN SIIS LAUSEKE

$$\frac{d \ln \Omega}{dE} \equiv \beta$$

LIITTYY JOLLAIN TAPAA LÄMPÖTILAAN.

BLUNDELL & BLUNDELL: OSOITTAUTUU, ETTÄ $\beta = \frac{1}{k_B T}$, JOSSA $T$ ON TERMODYNAAMINEN LÄMPÖTILA.
(TÄMÄ NÄHDÄÄN MM. KAASUJEN KINEETTISEN TEORIAN KÄSITTELYSSÄ.)

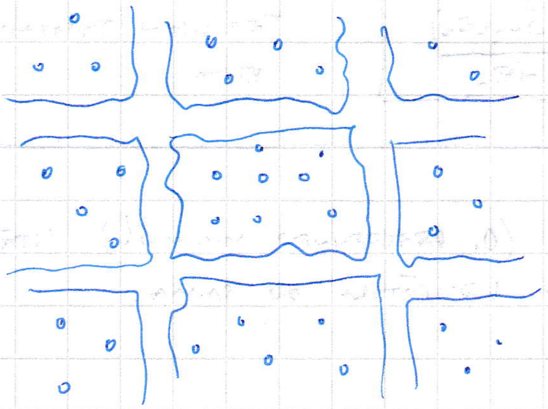
TÄMÄN LÄMPÖTILAN TILASTOLLISEN MÄÄRITELMÄN MUKAISESTI SYSTEEMIN OMINAISUUDEN $\ln\Omega$ MUUTOS ENERGIAN VAIHDON MYÖTÄ, $\frac{d\ln\Omega}{dE}$, MÄÄRÄÄ SYSTEEMIN LÄMPÖTILAN. TÄMÄ EI LIITY MIHINKÄÄN MAKROSKOOPPISEEN TERMOMETRISEEN OMINAISUUTEEN, VAAN SUORAAN SYSTEEMIN MAHDOLLISTEN MIKROTILOJEN MÄÄRÄÄN!
(HUOMAA: $d\ln\Omega = \frac{1}{\Omega}d\Omega$ ON SYSTEEMIN MIKROTILOJEN LUKUMÄÄRÄN SUHTEELLINEN MUUTOS.)

BOLTZMANNIN VAKIO $k_B$ SIIS LIITTÄÄ LÄMPÖTILAN TILASTOLLISEN MÄÄRITELMÄN TERMODYNAAMISEEN, MAKROSKOOPPISESTI MÄÄRITELTYYN LÄMPÖTILAAN, JONKA YKSIKKÖ ON HISTORIALLISESTI VALITTU KELVIN.

# TILASTOLLISET JOUKOT / ENSEMBLET

GIBBS: MIKÄ ON MIKROTILOJEN JAKAUMA SYSTEEMILLE, MIKÄ ON MIKROSKOOPPISEN MAAILMAN YHTEYS SYSTEEMIN MAKROSKOOPPISESTI MITATTAVIIN SUUREISIIN?

KUVITELLAAN HYVIN SUURI MÄÄRÄ $N_s$ TUTKITUN SYSTEEMIN IDENTTISIÄ KOPIOITA, JOTKA KUKIN KULKEVAT MIKROTILASTA TOISEEN SYSTEEMIN DYNAMIIKAN MUKAISESTI.



TÄTÄ KUVITTEELLISTA JOUKKOA SAMAN SYSTEEMIN KOPIOITA KUTSUTAAN TILASTOLLISEKSI JOUKOKSI ELI ENSEMBLEKSI.

KYSEESSÄ ON SIIS TÄYSIN ABSTRAKTI KONSTRUKTIO. YHTEYS REAALIMAAILMAAN ON TARKASTELLUN SYSTEEMIN LUONNE (FYSIKAALISET OMINAISUUDET, KOOSTUMUS).

## KANONINEN JOUKKO

TÄMÄ JOUKKO KOOSTUU VAKIOTILAVUUKSISEN JA SULJETUN SYSTEEMIN KOPIOISTA, JOTKA OVAT TERMISESTI HEIKOSTI KYTKETTY TOISIINSA.

JOUKON TILAVUUS (JA OSASYSTEEMIEN MYÖS) ON VAKIO, EIKÄ JOUKON JÄSENTEN VÄLILLÄ OLE HIUKKASTEN VAIHTOA.

TERMINEN KYTKENTÄ PITÄÄ OSASYSTEEMIT TIETYSSÄ SAMASSA LÄMPÖTILASSA JA KYTKENNÄN HEIKKOUS TEKEE OSASYSTEEMEISTÄ TILASTOLLISESTI TOISISTAAN RIIPPUMATTOMIA.

KOSKA JOUKKO ON HYVIN SUURI, ON MAHDOLLISTA, ETTÄ USEAMPI OSASYSTEEMI ON TIETYNÄ AJANHETKENÄ SAMASSA MIKROTILASSA.

MIKÄ ON TÄMÄN JOUKON YHTEYS REAALIMAAILMAAN ?

OLETETAAN, ETTÄ HALUAMME MÄÄRITTÄÄ JONKIN SYSTEEMIN FYSIKAALISEN OMINAISUUDEN $A$.

<u>GIBBS:</u> KESKIARVO $\langle A \rangle$ ENSEMBLEN JÄSENTEN $A$-ARVOISTA (NK. ENSEMBLE-KESKIARVO) ON SAMA KUIN KOKEELLISESTI MÄÄRITETTÄVÄ ARVO JONKIN AJAN $\tau$ YLI, KUN $\tau$ ON KYLLIN SUURI (IDEAALISESTI $\tau \to \infty$)

$$\underbrace{\langle A \rangle}_{\text{ENSEMBLE-KESKIARVO}} = \underbrace{\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} A(t)\,dt}_{\text{KOKEELLISESTI MÄÄRITETTÄVÄ KESKIARVO AJASSA}}$$

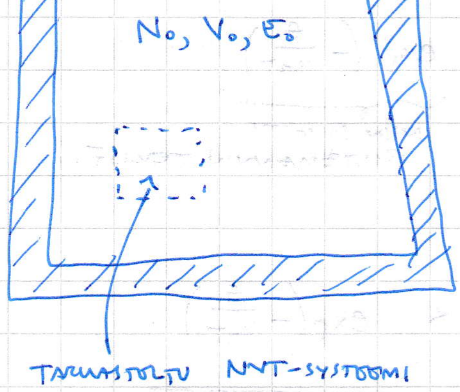
TÄMÄ ON VOIMASSA, MIKÄLI ERGODINEN HYPOTEESI PÄTEE.

<u>ESIM.</u> SYSTEEMIN SISÄENERGIA $\underbrace{U}_{\text{MITTAUKSISTA LASKETTAVA SUURE}} = \underbrace{\langle E \rangle}_{\text{KESKIARVO ENSEMBLEN ENERGIOISTA}}$

---

HYVIN ABSTRAKTIA... MITEN MÄÄRITÄMME ENSEMBLE-KESKIARVON $\langle A \rangle$ ?

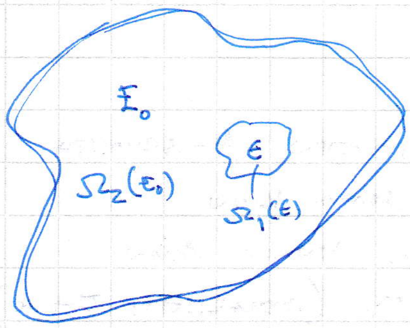
KAIKKI LÄHTEE ERISTETYSTÄ SYSTEEMISTÄ (NVE-SYSTEEMI), JONKA PIENI OSASYSTEEMI TUTKITTU NVT-SYSTEEMI ON (SIIS: VAKIO N, VAKIO V, VAKIO T). ERISTETYN SYSTEEMIN MUU OSA TOIMII SIIS NVT-SYSTEEMILLE LÄMPÖVARANTONA.




MIKÄ MÄÄRITTÄÄ NVT-SYSTEEMIN MIKROTILOJEN JAKAUMAN (JOSTA SITTEN $\langle A \rangle$) ?

➡ TASAPAINOTILASSA ERISTETYN SYSTEEMIN MAHDOLLISTEN MIKROTILOJEN MÄÄRÄ ON MAKSIMAALINEN !

## BOLTZMANNIN JAKAUMA (KANONINEN JAKAUMA)




TARKASTELLAAN TÄTÄ NVT-SYSTEEMIÄ YHDESSÄ TIETYSSÄ MIKROTILASSA, JONKA ENERGIA ON $\epsilon$. (YMPÄRISTÖN ENERGIA SIIS $E-\epsilon$).

TASAPAINOSSA TÄTÄ ENERGIANJAKOA VASTAAVASTI YMPÄRISTÖLLÄ ON MAHDOLLISIA MIKROTILOJA JOIDEN MÄÄRÄ $\Omega_2(E_0 = E-\epsilon)$.

$E = E_0 + \epsilon$
(VAKIO)
JA
$\epsilon \ll E$

ON SELVÄÄ, ETTÄ MITÄ SUUREMPI $\Omega_2$ ON, SITÄ TODENNÄKÖISEMPÄÄ ON LÖYTÄÄ PIENI NVT-SYSTEEMI JOSTAIN TIETYSTÄ VASTAAVASTA MIKROTILASTA.

SIIS: TODENNÄKÖISYYS SILLE, ETTÄ NVT-SYSTEEMI ON TIETYSSÄ MIKROTILASSA, JONKA ENERGIA ON $\epsilon$

$$P(\epsilon) \propto \Omega_2(E-\epsilon).$$

---

TARKASTELLAAN LAUSEKETTA $\ln \Omega_2(E-\epsilon)$ [SYY SELVIÄÄ IHAN KOHTA] JA KUN $\epsilon \ll E$ KEHITTÄMÄLLÄ LAUSEKE TAYLORIN SARJAKSI:

$$\ln \Omega_2(E-\epsilon) = \ln \Omega_2(E) - \epsilon \frac{d \ln \Omega_2}{dE} + \left[\text{KORKEAMMAN ASTEEN TERMEJÄ}\right]$$

TÄSSÄ TAPAUKSESSA VOIMME PUDOTTAA POIS KORKEAMMAN ASTEEN TERMIT (LASKUHARJOITUS 1!) JA KUN $\frac{d \ln \Omega}{dE} = \frac{1}{k_B T}$

$$\Rightarrow \ln \Omega_2(E-\epsilon) = \underset{\uparrow\ \text{VAKIO!}}{\ln \Omega_2(E)} - \frac{\epsilon}{k_B T}.$$

$$\Leftrightarrow \Omega_2(E-\epsilon) = \Omega_2(E) \underbrace{\exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}_{\text{NIIN SANOTTU BOLTZMANNIN TEKIJÄ}}$$

JA

$$P(\epsilon) \propto \Omega_2(E-\epsilon) \propto \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

JA LOPULLINEN TULOS TODENNÄKÖISYYDELLE SAADAAN NORMITTAMALLA JAKAUMA (OLETETTU TÄSSÄ DISKREETIKSI):

$$P(\epsilon_r) = \frac{\exp(-\epsilon_r/k_BT)}{\sum_i \exp(-\epsilon_i/k_BT)}$$

SUMMA KAIKKIEN MIKROTILOJEN YLI.
TÄMÄ ON MYÖHEMMIN YKSITYISKOHTAISESTI TARKASTELTAVA PARTITIOFUNKTIO $Z$ (TAI: TILASUMMA).

TÄMÄ JAKAUMA NVT-SYSTEEMIN ENERGIALLE VASTAA SIIS TASAPAINOTILAA (JOSSA SIIS SYSTEEMIN JA YMPÄRISTÖN MUODOSTAMAN ERISTETYN KOKONAISUUDEN MAHDOLLISTEN MIKROTILOJEN MÄÄRÄ ON MAKSIMAALINEN).

---

HUOM! MIKÄLI MAHDOLLISIA TILOJA ON HYVIN PALJON JA NIIDEN ENERGIAVÄLIT PIENET (TAI KLASSISESTI: JATKUMO), VOIDAAN TILASUMMA APPROKSIMOIDA INTEGRAALILLA JA TARKASTELISIMME TODENNÄKÖISYYTTÄ SILLE, ETTÄ SYSTEEMIN ENERGIA ON JOLLAIN VÄLILLÄ $\epsilon, \epsilon+d\epsilon$.

---

## MIKROKANONINEN JOUKKO

ENTÄ JOS TARKASTELTU SYSTEEMI ON ERISTETTY? TÄLLÖIN SEN MAHDOLLISTEN MIKROTILOJEN JAKAUMAA VASTAAVA ENSEMBLE KOOSTUU IDENTTISISTÄ ERISTETYISTÄ SYSTEEMEISTÄ (NVE).
(HUOM! ENSEMBLEN JÄSENET EIVÄT SIIS VUOROVAIKUTA KESKENÄÄN).

TÄTÄ TILASTOLLISTA JOUKKOA KUTSUTAAN MIKROKANONISEKSI.

PERIAATE "KAIKKI ALKAA ERISTETYSTÄ SYSTEEMISTÄ" (VRT. TERMODYNAMIIKKA) VOIDAAN SIIS MUOTOILLA MYÖS: "KAIKKI ALKAA MIKROKANONISESTA JOUKOSTA."

# ENTROPIA

KERTAUSTA: CLAUSIUKSEN EPÄYHTÄLÖ KLASSISESSA TERMODYNAMIIKASSA

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

SYSTEEMIN SUORITTAMAN KIERTOPROSESSIN YLI, YHTÄSUURUUS PALAUTUVALLE PROSESSILLE.

TARKASTELLAAN PROSESSIA, JOSSA SYSTEEMI KULKEE JOSTAIN TILASTA A TILAAN B PALAUTUMATTOMALLA PROSESSILLA JA TAKAISIN B→A PALAUTUVALLA PROSESSILLA. NYT SIIS

$$\oint \frac{dQ}{T} = \underbrace{\int_A^B \frac{dQ}{T}}_{\text{PALAUTUMATON}} + \underbrace{\int_B^A \frac{dQ_R}{T}}_{\text{PALAUTUVA}} \leq 0 \iff \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \int_A^B \frac{dQ_R}{T}$$

"R" = "REVERSIIBELI", PALAUTUVA

HUOM!

MÄÄRITELLÄÄN ENTROPIAN MUUTOS $dS = \frac{dQ_R}{T}$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \int_A^B dS$$

TULOS ON YLEINEN JA PÄTEE MYÖS INFINITESIMAALISELLE ASKELEELLE

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}$$

ERÄS II PÄÄSÄÄNNÖN MUOTO

ERISTETYLLE SYSTEEMILLE $dQ = 0 \Rightarrow \boxed{dS \geq 0}$

SIIS: JOS ERISTETYSSÄ SYSTEEMISSÄ TAPAHTUU JOKIN (SPONTAANI) MUUTOS, ENTROPIA EI VOI VÄHETÄ.

JOS OIKEIN TARKKOJA OLLAAN, ENTROPIAHAN ON TILANSUURE ELI TASAPAINOTILAN OMINAISUUS.

SIIS: ERISTETYSSÄ SYSTEEMISSÄ SPONTAANIN PROSESSIN JÄLKEISEN TASAPAINOTILAN ENTROPIA ON YHTÄ SUURI TAI SUUREMPI KUIN ALKUTILAN ENTROPIA.

MUTTA KLASSINEN TERMODYNAMIIKKA EI MILLÄÄN TAVALLA SELITÄ MITÄ TAI MIKÄ ENTROPIA ON!

## TILASTOLLINEN MÄÄRITELMÄ

AIEMMIN: $\dfrac{d \ln \Omega}{dE} = \dfrac{1}{k_B T}$

TERMODYNAMIIKASSA ON VASTAAVASTI RELAATIO $\left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_{\{A\}} = T$

KAIKKI MUUT TILANMUUTTUJAT VAKIOITA

$\Leftrightarrow \quad \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_{\{A\}} = \dfrac{1}{T}$

TÄSSÄ $dE = dU$, KOSKA SISÄENERGIAN MUUTOS TAPAHTUU VAIN MIKROSKOOPPISTEN VAPAUSASTEIDEN KAUTTA, JOTA $dE$ JUURI AIEMMASSA TILASTOLLISESSA TARKASTELUSSA VASTASI.

TÄMÄ MOTIVOI KIRJOITTAMAAN $\boxed{S = k_B \ln \Omega}$

TARKASTELLUN ERISTETYN SYSTEEMIN TAPAUKSESSA (OSASYSTEEMIEN 1 JA 2 ENTROPIOIDEN SUMMA $S_1 + S_2 = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2)$).

YHTÄLÖ TUNNETAAN BOLTZMANNIN ENTROPIAYHTÄLÖNÄ (JOSKIN BOLTZMANN SAAPUI SAMAAN TULOKSEEN HYVIN ERI KAUTTA (KAASUJEN KINEETTISESTÄ TEORIASTA), EIKÄ ITSE KOSKAAN KIRJOITTANUT ENTROPIAN MÄÄRITELMÄÄ YLLÄ OLEVASSA MUODOSSA.) (SEN TEKI PLANCK.)

ENTROPIA ON SIIS MITTA SYSTEEMIN TASAPAINOTILAA VASTAAVIEN MIKROTILOJEN MÄÄRÄLLE! BOLTZMANNIN VAKION $k_B$ AINOANA TEHTÄVÄNÄ ON ANTAA ENTROPIALLE YKSIKKÖ (J/K), JOKA VASTAA VALINTAA KÄYTTÄÄ LÄMPÖTILALLE OMAA YKSIKKÖÄ KELVIN.

(KATSO ESIMERKIT YKSINKERTAISILLE MALLISYSTEEMEILLE LUENTODIOISSA.)

# GIBBSIN ENTROPIAYHTÄLÖ

TARKASTELLAAN TILASTOLLISTA JOUKKOA, JOHON KUULUU HYVIN SUURI MÄÄRÄ $\nu$ TUTKITUN SYSTEEMIN KOPIOTA. EMME ASETA MITÄÄN RAJOITUKSIA SYSTEEMIN TERMODYNAAMISTEN OMINAISUUKSIEN SUHTEEN. KYSEESSÄ ON SIIS YLEINEN TARKASTELU.

ENSEMBLEN JÄSENILLÄ ON KAIKILLA SAMAT JOITAIN TILOJA $1, 2, \ldots, r, \ldots$ VASTAAVAT TODENNÄKÖISYYDET $p_1, p_2, \ldots, p_r, \ldots$

KUN $\nu$ ON KYLLIN SUURI, ENSEMBLEN JÄSENTEN LUKUMÄÄRÄ $\nu_r$ JOSSAIN TILASSA $r$ ON

$$\nu_r = \nu p_r .$$

---

NYT SIIS $\nu_1$ ENSEMBLEN JÄSENTÄ ON TILASSA 1, $\nu_2$ TILASSA 2 JNE. KUINKA MONELLA TAPAA VOIMME MUODOSTAA ENSEMBLEN ANNETUILLA $\nu_i$ ?

$$\Omega_\nu = \frac{\nu!}{\nu_1!\,\nu_2!\,\nu_3!\ldots\nu_r!,\ldots}$$

(ENSEMBLEN MAHDOLLISTEN "MIKROTILOJEN" LUKUMÄÄRÄ)

BOLTZMANNIN YHTÄLÖN MUKAISESTI ENSEMBLEN ENTROPIA ON

$$S_\nu = k_B \ln \Omega_\nu = k_B \ln\left(\frac{\nu!}{\nu_1!\,\nu_2!\ldots\nu_r!\ldots}\right)$$

HYÖDYNNETÄÄN STIRLINGIN APPROKSIMAATIOTA $\ln n! \approx n\ln n - n$ (KTS. BB, LIITE C.3), JOSTA SEURAA

$$S_\nu = k_B\left[\nu\ln\nu - \sum_r \nu_r \ln\nu_r - \nu + \sum_r \nu_r\right].$$

KAKSI VIIMEISTÄ TERMIÄ HÄVIÄVÄT, KOSKA $\sum_r \nu_r = \nu$.

SIJOITETAAN $\nu_r = \nu p_r$

$$\Rightarrow S_\nu = k_B\left[\nu\ln\nu - \nu\sum_r p_r \ln(p_r\nu)\right]$$

$$= k_B\left[\cancel{\nu\ln\nu} - \cancel{\nu\ln\nu}\underbrace{\sum_r p_r}_{1} - \nu\sum_r p_r \ln p_r\right]$$

$$\Leftrightarrow \quad S_\nu = -\nu k_B \sum_r p_r \ln p_r$$

TÄMÄ ON SIIS KOKO ENSEMBLEN ENTROPIA. HALUAMME KUITENKIN SYSTEEMIN ENTROPIAN, ELI ENTROPIAN PER JOUKON JÄSEN,

$$S = \frac{1}{\nu} S_\nu = -k_B \sum_r p_r \ln p_r$$

SIIS: ENTROPIA YLEISESTI ON GIBBSIN ENTROPIAYHTÄLÖN MUKAISESTI

$$\boxed{S = -k_B \sum_r p_r \ln p_r} = -k_B \langle \ln p_r \rangle$$

ENSEMBLE-KESKIARVO

JOSSA SIIS $p_r$ ON SYSTEEMIN MIKROTILAN $r$ TODENNÄKÖISYYS.

---

ENTÄ JOS TODENNÄKÖISYYS $p_r$ ON KAIKILLA TILOILLA $r$ SAMA? OLKOON MAHDOLLISTEN TILOJEN LUKUMÄÄRÄ $\Omega \Rightarrow p_r = \frac{1}{\Omega}$.

NYT GIBBSIN YHTÄLÖ ON

$$S = -k_B \underbrace{\sum_r \frac{1}{\Omega}}_{\Omega \cdot \frac{1}{\Omega}} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot \Omega \ \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

(EI MITÄÄN, KIRJOITTAMINEN VAIN HORPAANTUI...)

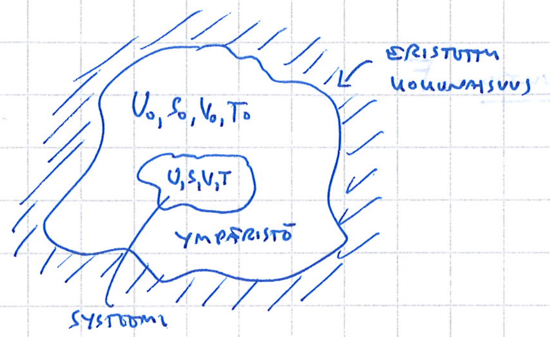
$$= \underline{\underline{k_B \ln \Omega}}$$

BOLTZMANNIN ENTROPIAYHTÄLÖ! (AIVAN KUTEN PITÄÄKIN)

## TERMODYNAAMISET POTENTIAALIT: KESKEINEN IDEA

(PIKAINEN KERTAUS TERMODYNAMIIKAN KURSSILTA)

TARKASTELLAAN ERISTETTYÄ SYSTEEMIÄ, JONKA OSASYSTEEMINÄ ON MEITÄ VARSINAISESTI KIINNOSTAVA FYSIKAALINEN SYSTEEMI (SULJETTU!) (MUU OSA TOIMII YMPÄRISTÖNÄ SYSTEEMILLE).




I PÄÄSÄÄNTÖ YMPÄRISTÖLLE (OLETETAAN TÄMÄ MUOTO, VOIDAAN HELPOSTI YLEISTÄÄ KÄSITTÄMÄÄN ERI TYÖN LAADUT)

$$dU_0 = T_0 dS_0 - p_0 dV_0$$

$$\Leftrightarrow \quad dS_0 = \frac{1}{T_0}\left(dU_0 + p_0 dV_0\right)$$

II PÄÄSÄÄNNÖN MUKAAN ERISTETYLLE KOKONAISUUDELLE

$$dS_{TOT} = \underbrace{dS}_{\text{SYSTEEMI}} + \underbrace{dS_0}_{\text{YMPÄRISTÖ}} \geq 0 \Leftrightarrow T_0 dS + dU_0 + p_0 dV_0 \geq 0$$

ERISTETYSSÄ KOKONAISUUDESSA $dU_0 = -dU$
$dV_0 = -dV$

$$\Rightarrow \quad T_0 dS - dU - p_0 dV \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \underbrace{dU - T_0 dS + p_0 dV}_{\text{MÄÄR: EKSERGIAN } \varphi \text{ DIFFERENTIAALI}} \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad d\varphi \leq 0$$

SPONTAANEILLE PROSESSEILLE

TÄMÄ EHTO SIIS TARKOITTAA, ETTÄ KUN ERISTETYSSÄ KOKONAISUUDESSA TAPAHTUU SPONTAANI MUUTOS JA SEN ENTROPIALLE $dS_{TOT} \geq 0$ (MAKSIMAALINEN TASAPAINOSSA), YLLÄ MÄÄRITELTY EKSERGIA MINIMOITUU.

MUOTO $d\varphi = dU - T_0 dS + p_0 dV$ SISÄLTÄÄ SEKÄ SYSTEEMIN ETTÄ YMPÄRISTÖN TILANSUUREITA.

ME PYSTYMME PAREMPAAN! TÄSMENNETÄÄN ENSIN KUITENKIN MINKÄLAISESTA SYSTEEMISTÄ ON KYSE.

KÄSITELLÄÄN KAKSI PERUSTAPAUSTA.

1°) SULJETTU SYSTEEMI, JONKA TILAVUUS ON VAKIO JA JOKA ON TERMISESTI KYTKETTY YMPÄRISTÖÖN

TASAPAINOSSA SYSTEEMIN JA YMPÄRISTÖN LÄMPÖTILAT OVAT SAMAT,
$T = T_0$.
TILAVUUS PYSYY VAKIONA : $dV_0 = dV = 0$.

MÄÄRITELLÄÄN <u>HELMHOLTZIN FUNKTIO</u> $F$

$$\boxed{F = U - TS},$$

JONKA KOKONAISDIFFERENTIAALI

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

NYT JOS SYSTEEMIN LÄMPÖTILA ON VAKIO $(dT=0)$

$$\Rightarrow dF = dU - TdS$$

JOKA VASTAA EDELLISELLÄ SIVULLA OLEVAA EKSERGIAN DIFFERENTIAALIN LAUSEKETTA, KUN $dV = 0$.

SIIS: NÄISSÄ OLOSUHTEISSA (SULJETTU SYSTEEMI, T & V VAKIOITA) SYSTEEMIN HELMHOLTZIN FUNKTIOLLE

$$\boxed{dF \leq 0}$$

SPONTAANEISSA PROSESSEISSA TÄMÄN SYSTEEMIN HELMHOLTZIN FUNKTIO EI VOI ~~[illegible]~~ KASVAA JA TASAPAINOSSA SE ON MINIMISSÄ.

VIELÄ KERTAALLEEN: <u>SYSTEEMIN</u> HELMHOLTZIN FUNKTION MINIMOITUMINEN VASTAA KOKONAISSYSTEEMIN (ERISTETTY) ENTROPIAN MAKSIMOITUMISTA. ELI KUN ERISTETTY SYSTEEMI LÖYTÄÄ TASAPAINOTILANSA, MAKROTILAN, JOTA VASTAAVIEN MIKROTILOJEN MÄÄRÄ ON SUURIN, SYSTEEMIN HELMHOLTZIN FUNKTIO ON MINIMISSÄÄN.

KAUNISTA!

2°) SULJETTU SYSTEEMI, JOKA ON TERMISESTI JA MEKAANISESTI KYTKETTY YMPÄRISTÖÖN

TASAPAINOSSA JÄLLEEN $T = T_0$, MUTTA NYT SYSTEEMIN TILAVUUS VOI MUUTTUA SYSTEEMIN JA YMPÄRISTÖN VÄLISEN PAINE-ERON VUOKSI. TASAPAINOSSA $p = p_0$.

MÄÄRITELLÄÄN GIBBSIN FUNKTIO $G$

$$G = U + pV - TS$$

DIFFERENTIAALI: $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$

KUN SYSTEEMIN LÄMPÖTILA JA PAINE OVAT VAKIOT $dT = 0$, $dp = 0$

$$\Rightarrow \quad dG = dU - TdS + pdV$$

JA TÄMÄ ON EKSERGIAN DIFFERENTIAALI KUN $T = T_0$, $p = p_0$.

SIIS: KUN SULJETUN SYSTEEMIN LÄMPÖTILA JA PAINE OVAT VAKIOT (= YMPÄRISTÖN VASTAAVAT)

$$\boxed{dG \leq 0}$$

SPONTAANEISSA PROSESSEISSA SYSTEEMIN GIBBSIN FUNKTIO EI VOI KASVAA JA TASAPAINOSSA SE ON MINIMISSÄ.

---

NÄITÄ PERIAATTEITA NOUDATTAEN VOIDAAN MUOTOILLA SYSTEEMILLE SOPIVA TERMODYNAAMINEN POTENTIAALI ERI OLOSUHTEISSA.

TERMODYNAAMINEN POTENTIAALI ON SIIS VAIN SYSTEEMIN TILANSUUREITA SISÄLTÄVÄ ENERGIAFUNKTIO ("APUNEUVO"), JOKA SAAVUTTAA ÄÄRIARVONSA (YL. MINIMI), KUN KOKO ERISTETYN KOKONAISUUDEN ENTROPIA MAKSIMOITUU (→ TASAPAINOTILA).