



Aalto University
School of Science

PHYS-C0220 Termodynamiikka ja statistinen fysiikka

Kevät 2022

Emppu Salonen
Leevi Viitanen
Erika Forss

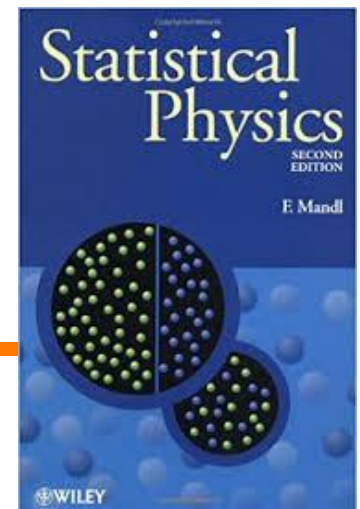
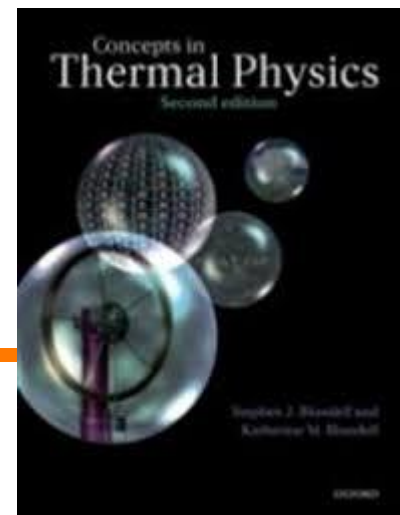
Viikko 1: Statistisen fysiikan perusteita
ma 10.1. – ke 12.1.



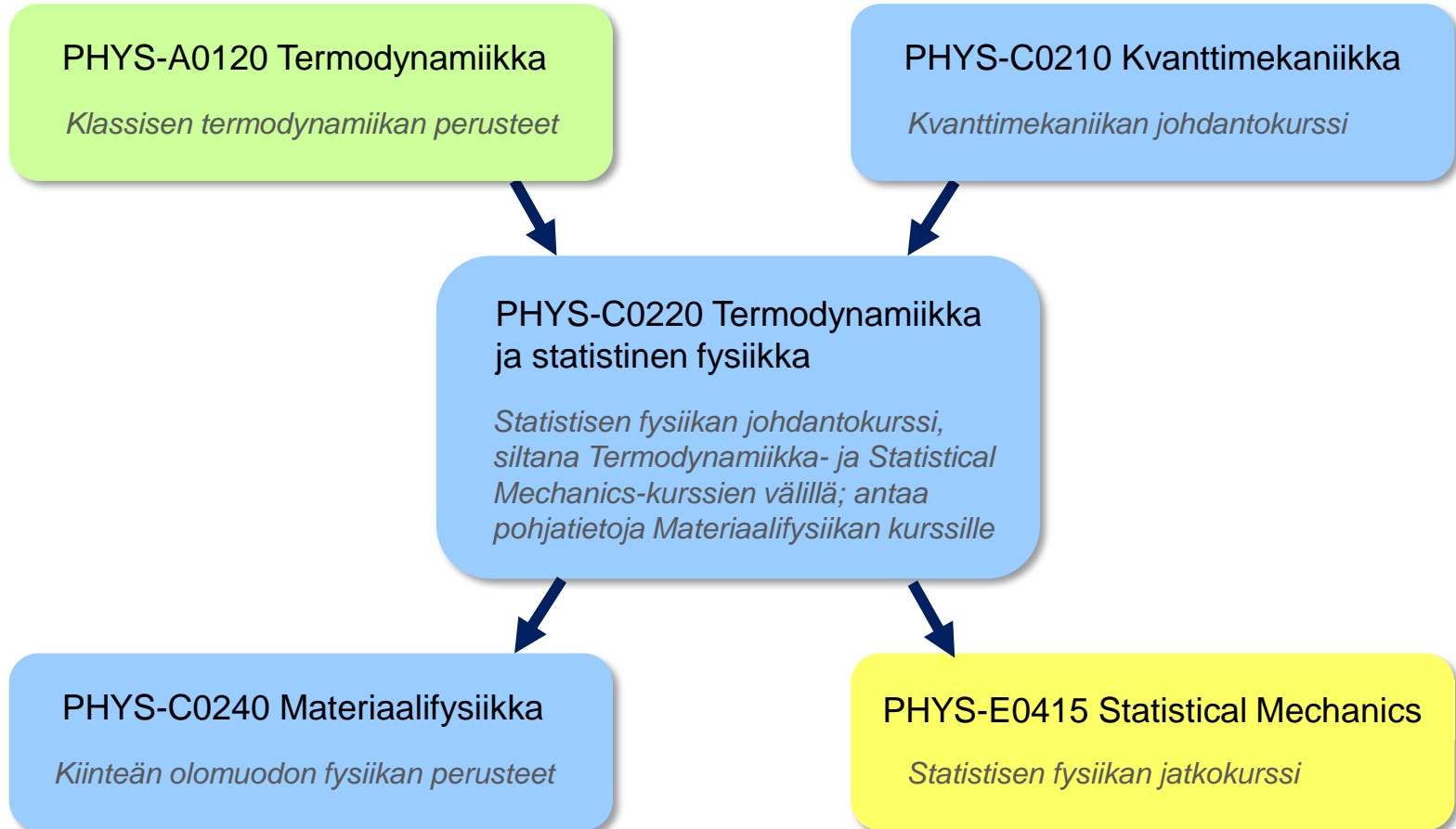
Aalto University
School of Science

Kurssin aihealueet

1. Statistisen fysiikan perusteita (plus termodynamiikkaa)
2. Kaasujen kineettistä teoriaa ja kuljetusilmiöitä
3. Partitiofunktio
4. Kemiallinen potentiaali ja kvanttistatistiikat



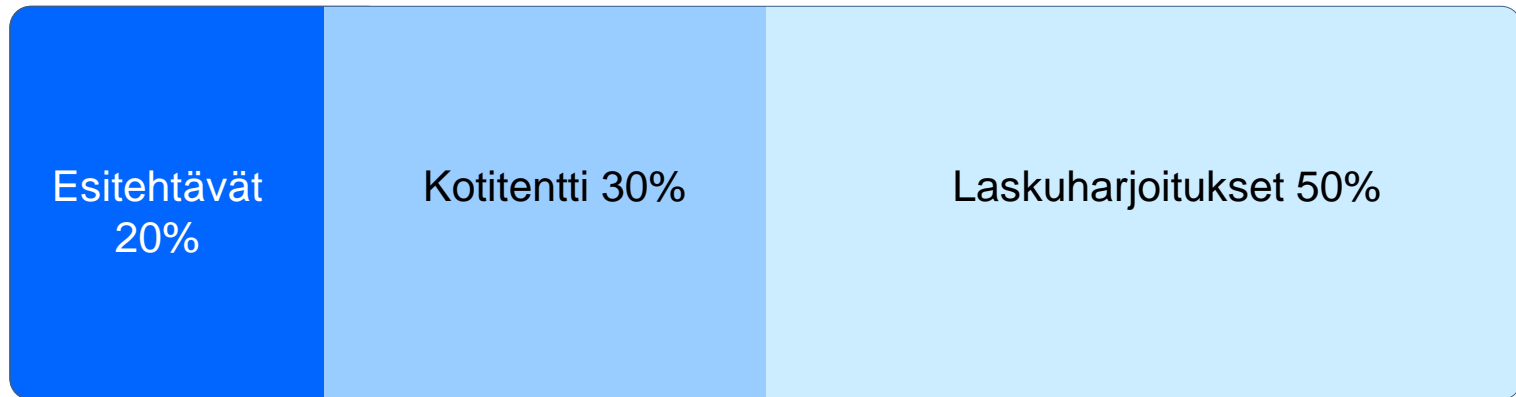
Kurssin asema tutkinto-ohjelmassa



Osaamistavoitteet

1. Osaat selittää statistisen fysiikan peruskäsitteet, joita ovat mm. mikro- ja makrotilat, ensemblit (joukot), partitiofunktio, Boltzmannin jakauma ja ekvipartitioiteoreema.
2. Osaat selittää tilastollisista määritelmistä lähtien lämpötilan, entropian ja termodynaamisten potentiaalien käsitteet.
3. Ymmärrät statistisen fysiikan peruseriaatteen, jonka mukaan systeemin termodynaamisia ominaisuuksia voidaan laskea sen partitiofunktiosta liikkeelle lähtien, ja osaat soveltaa sitä tiettyjen yksinkertaisten systeemien (esim. ideaalikaasu) tapauksessa.
4. Tunnet kurssilla käsitellyjen systeemien ja ilmiöiden - ideaalikaasun, kemiallisten reaktioiden, fotonien, relativistisen kaasun, reaalikaasujen, faasitransitioiden ja kvanttikaasujen - perusominaisuuksia, sekä osaat ratkaista niihin liittyviä yksinkertaisia statistisen fysiikan ongelmia.

Kurssin suorittaminen



- Esitä ratkaisusi selkeästi
- Valmistaudu aina hyvin
- Ota vastuuta: kysy, selvitä, tee itsenäistä työtä
- Jaa työmäärä tasaisesti koko kurssin yli

Aiheita tällä viikolla (BB 4)

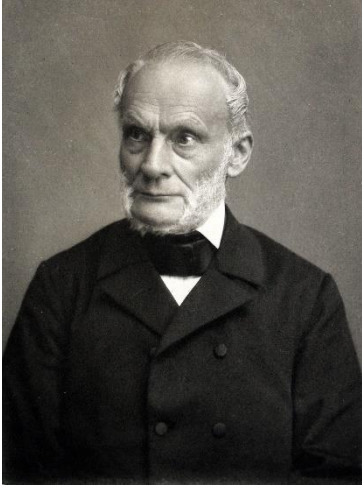
1. Statistisen fysiikan perusteita
2. Makro- ja mikrotilat
3. Lämpötilan tilastollinen määritelmä
4. Boltzmannin jakauma

Osaamistavoitteet

1. Osaat omin sanoin määritellä käsitteet mikro- ja makrotila, erilaiset statistisen fysiikan ensemblit (joukot).
2. Osaat yllä olevista käsitteistä lähtien johtaa lämpötilan tilastollisen määritelmän sekä selittää mikä on termisen tasapainon ja systeemin makrotilan välinen suhde.
3. Osaat johtaa ja esittää mikrotilan todennäköisyyden Boltzmannin jakauman avulla (*NVT*-systemit).

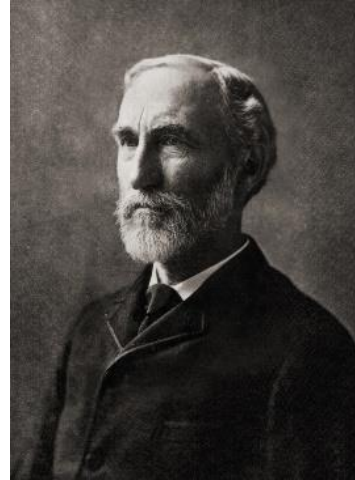
Makro- ja mikrotilat

Statistisen fysiikan ensiaskelleet



Rudolf Clausius (1822-1888)

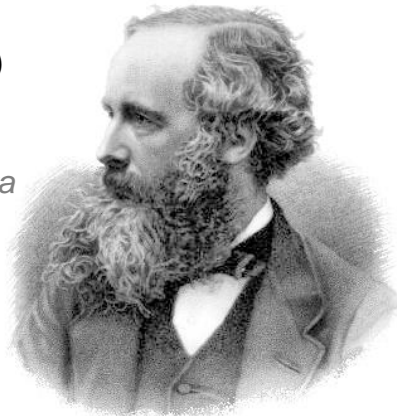
Mikroskooppinen ja tilastollinen lähestymistapa kaasuihin. Gibbs: "Father of statistical mechanics."



J. Willard Gibbs (1839-1903)

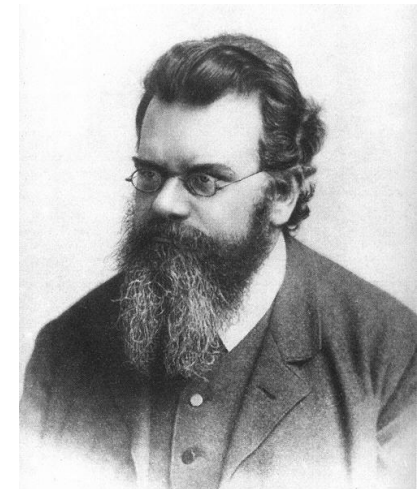
Yleinen ensemble-teoria, varsinaisen statistisen fysiikan perusta.

Kiinnostui aiheesta Clausiuksen työn innoittamana. Muotoili kuljetusyhtälön kaasuille.



James Clerk Maxwell (1831-1879)

Perustavanlaatuinen kuljetusyhtälö kaasuille. Entropian tilastollinen tulkinta.



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

Termodynaaminen tila

Termodynaaminen (tasapaino)tila: systeemin makroskooppinen kuvaus, jonka määräävät makroskooppiset, tilansuureet T , p , V , N , ρ , U , S jne. Tilan määrittämiseksi vaaditaan systeemin kompleksisuudesta riippuen tietty määrä tilansuureita. Muuta tilansuureet ovat näiden valittujen tilanmuuttujien funktioita, tilanfunktioita. Esim. ideaalikaasulle tarvitaan kolme tilanmuuttujaa joukosta p , V , T , N .

Termodynaamisen tilan kuvaus ei riipu valitusta mikrorakenteen teoriasta; klassinen termodynamiikka ei ota huomioon mikrotasoa (atomit, molekyylit jne.)

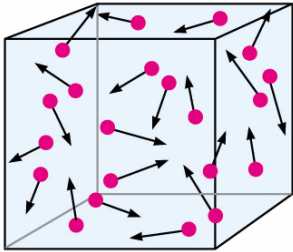
Makrotila on statistisen fysiikan vastine termodynaamiselle tilalle: systeemin kuvaus sen makroskooppisten ominaisuuksien kautta.

Mutta samalla se on hieman yleisempi käsite: se voi olla myös *epätasapainotila*. Tämä on eräs merkittävä statistisen fysiikan etu termodynamiikkaan nähden.



Mikrotila = systeemin tarkka mikroskooppinen kuvaus.

Esimerkki yksinkertaisesta klassisesta ja kvanttimekaanisesta systeemistä:

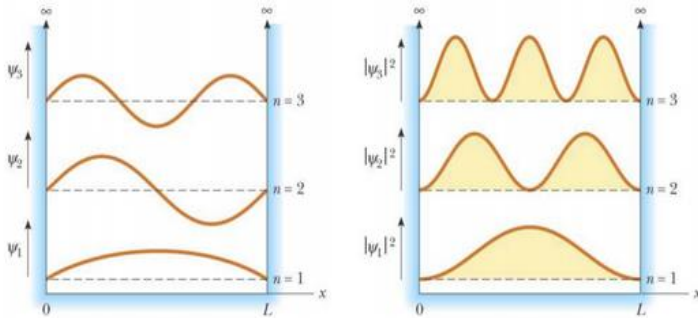


Klassinen ideaalikaasu säiliössä: mikrotila on paikka- ja liikemäärävektorien joukko.

$$\{\vec{r}, \vec{p}\}$$

Mikrotila: kaikkien N hiukkasen paikka- ja liikemäärävektorit

Kvanttimekaanisesti joukko keskenään vuorovaikuttamattomia hiukkasia "laatikossa".



http://www.unistudyguides.com/wiki/Quantum_Mechanics

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \quad \{n_i\}$$

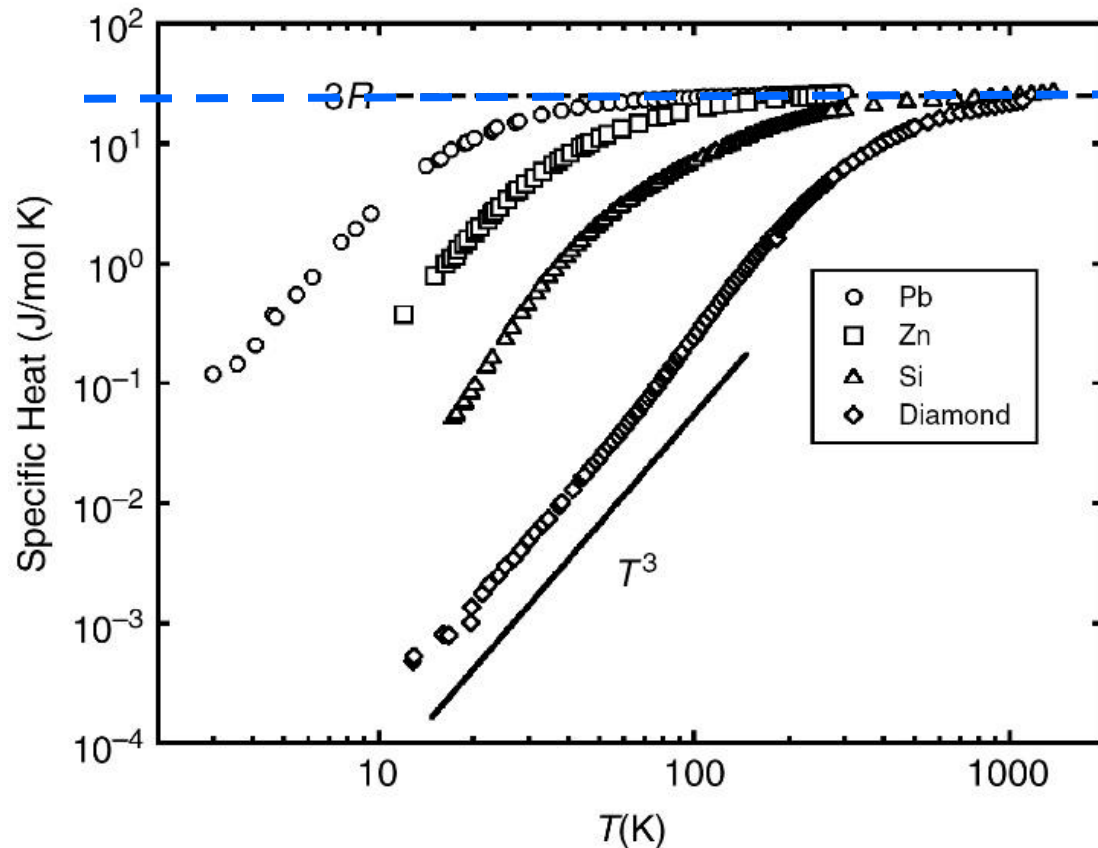
Mikrotila: kaikkien N hiukkasen viritysluvut n_x, n_y, n_z

Yleisesti mikrotila käsittää kaikki systeemin tilaa karakterisoivat kvanttiluvut (vaihtoehtoisesti aaltofunktio).

Yksinkertainen mallisysteemi

Kiinteiden materiaalien ominaislämpö

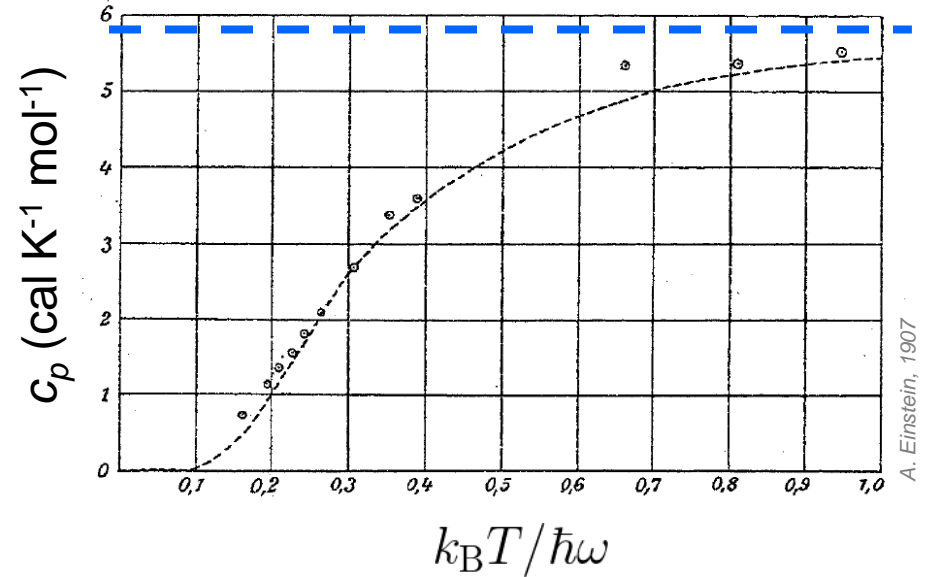
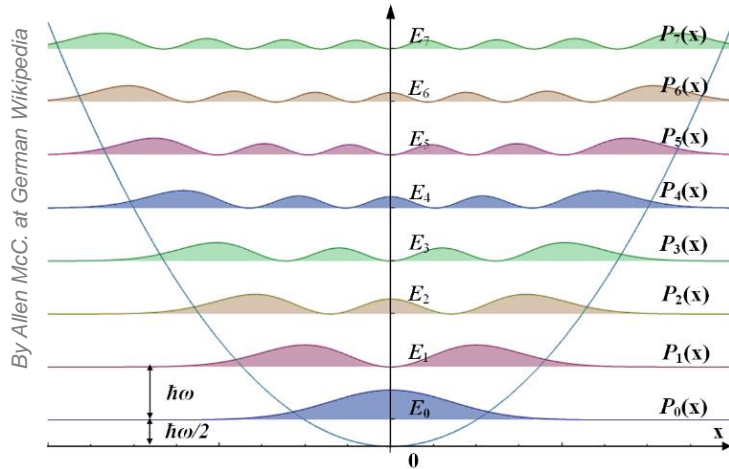
Dulongin ja Petit'n laki (1819): $C_p = 3R = 24,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Klassisen fysiikan mukaan kiinteän materiaalin ominaislämpökapasiteetin tulisi olla vakio. Näin ei kuitenkaan ole, vaan kyllin alhaisilla lämpötiloilla ominaislämpö laskee voimakkaasti, $\propto T^3$.

Tästä lisää kurssilla PHYS-C0240 Materiaalifysiikka

Einsteinin kiinteä aine



Yksinkertainen malli: kiderakenteessa värähtelevät atomit ovat kvanttimekaanisia harmonisia värähtelijöitä, kaikki samalla ominaistajuudella ω .

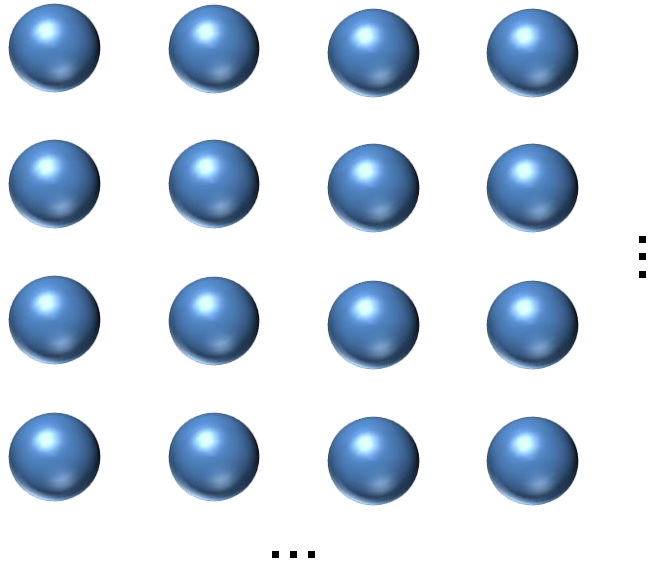
Historiallisesti ensimmäinen malli kiinteän materiaalin atomien värähtelyjen kvanttumiselle.

Diskreetit energiatilat, $n_i = 0, 1, 2, \dots$

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

Tästä lisää kurssilla PHYS-C0240 Materiaalifysiikka

Yksinkertainen mallisysteemi



Kunakin hiukkasen energia

$$E_i = n_i \varepsilon \quad (n_i = 0, 1, 2, \dots)$$

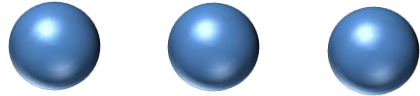
Hiukkaset tunnistettavissa toisistaan
(esim. kiinnitetyt paikat
kiderakenteessa).

*Se ovatko hiukkaset tunnistettavissa toisistaan
vai ei on tärkeä huomioitava asia systeemin
statistiikan kannalta; ole tarkkana tämän
kanssa vastaisuudessa!*

Yksinkertaistettu Einsteinin malli:

$$\left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \rightarrow n_i \varepsilon$$

Yksinkertainen mallisysteemi



$$N = 3, \tilde{E} = 4$$

Yksinkertaistettu
merkintä:

$$\tilde{E} = \frac{E_{\text{tot}}}{\varepsilon} = \sum_i n_i$$

Montako eri tapaa jakaa neljä energiakvanttia hiukkasten kesken?

400, 040, 004

310, 301, 130, 103, 031, 013

220, 202, 022

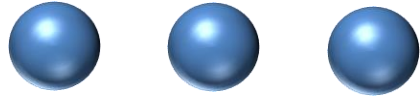
211, 121, 112



Ensimmäisellä hiukkasella 2 kvanttia, toisella 1, viimeisellä 1 jne.

$$\Omega(N, \tilde{E}) = 15$$

Kaksi erillistä systeemiä



$$N_A = 3, \tilde{E}_A = 2 \Rightarrow \Omega(N_A, \tilde{E}_A) = 6$$

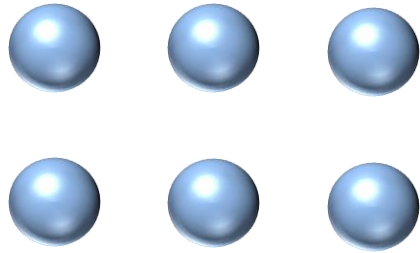


$$N_B = 3, \tilde{E}_B = 6 \Rightarrow \Omega(N_B, \tilde{E}_B) = 28$$

Kun systeemit eivät vuorovaikuta (ja ovat näin ollen tietysti tilastollisesti toisistaan riippumattomia), erilaisia mikrotiloja *yhdistetyille* systeemille A+B on

$$\Omega_{\text{tot}} = \Omega(N_A, \tilde{E}_A) \cdot \Omega(N_B, \tilde{E}_B) = 168$$

Yhdistetty systeemi

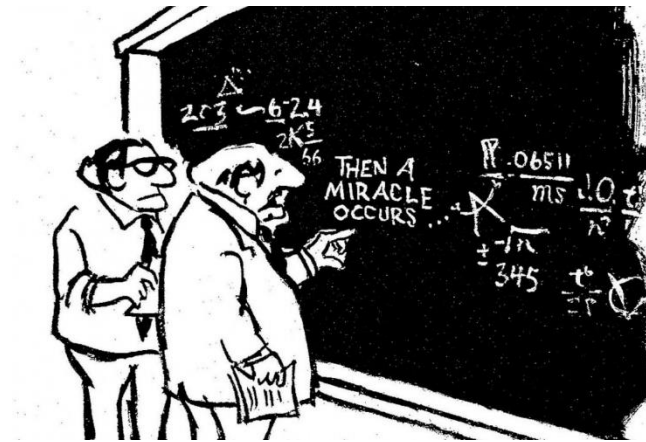


Yhdistetään systeemit:

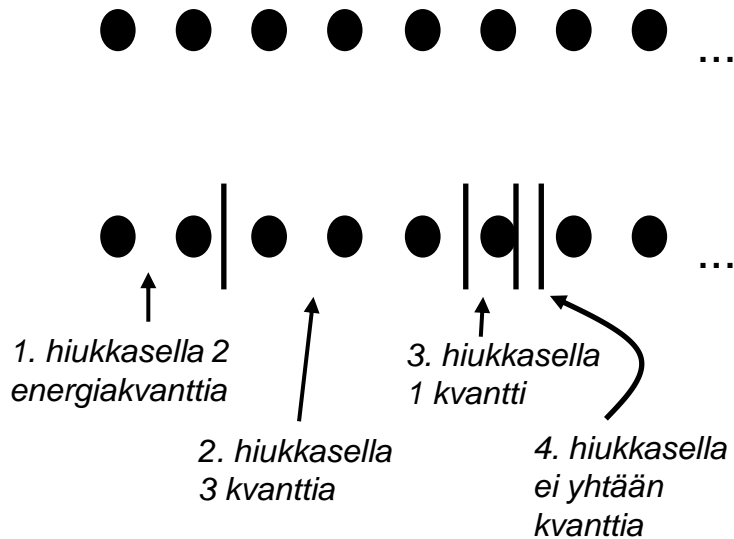
$$N_{\text{tot}} = 6, \tilde{E}_{\text{tot}} = 8 \Rightarrow \Omega(N_{\text{tot}}, \tilde{E}_{\text{tot}}) = ?$$

Edelliset tapaukset menivät ihan hyvin vielä kynällä ja paperilla, mutta miten monimutkaisemmassa tapauksessa?

Miten yleisesti laskea tällaisen systeemin mahdollisten mikrotilojen määrä?



Yleinen tapaus



Otetaan avuksi graafinen tarkastelu. Aloitetaan sillä, että asetetaan systeemin energiakvantteja kuvaavat pisteet jonoksi.

Tämän jälkeen erotellaan pisteet pystyviivoilla, jotka kuvaavat energian jakoa eri (toisistaan erotettavien) hiukkasten kesken.

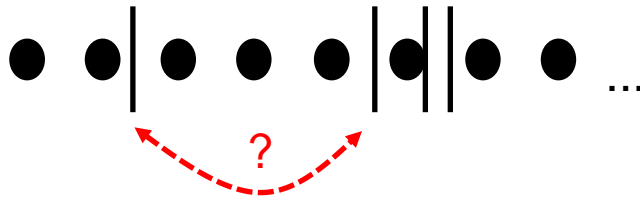
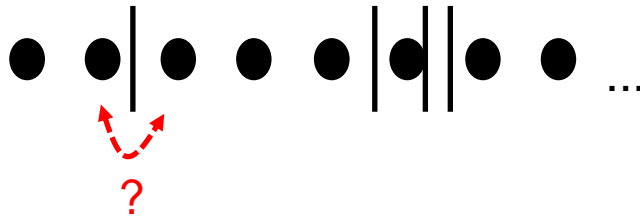
Kuinka monella tapaa voimme sitten asettaa nämä abstraktit pisteet ja viivat jonoksi?

Pisteitä on energiakvanttien määrä, viivoja tarvitaan vain $N-1$.

Jo lukiosta tuttu kombinatoriikan ongelma!
Oikea vastaus on:

$$(\tilde{E} + N - 1)!$$

Yleinen tapaus



Mutta nyt tarkkana! Vaihtamalla kahden pisteen paikkaa emme saa uutta mikrotilaa. Meidän tulee ottaa huomioon kaikki pisteiden permutaatiot, joiden lukumäärä on

$$\tilde{E}!$$

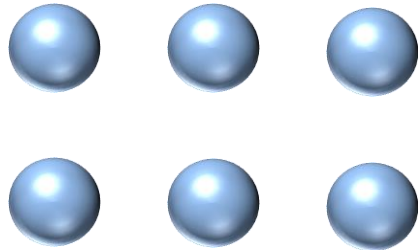
Myöskään kahden pistettä jakavan viivan vaihtaminen ei muuta mikrotilaa toiseksi. Mahdollisia permutaatioita (jotka siis antavat kaikki saman mikrotilan) on puolestaan

$$(N - 1)!$$

Tällöin lopullinen tuloksemme on kaikkien mahdollisten jonojen määrä jaettuna samat mikrotilat antavien permutaatioiden määrällä, eli:

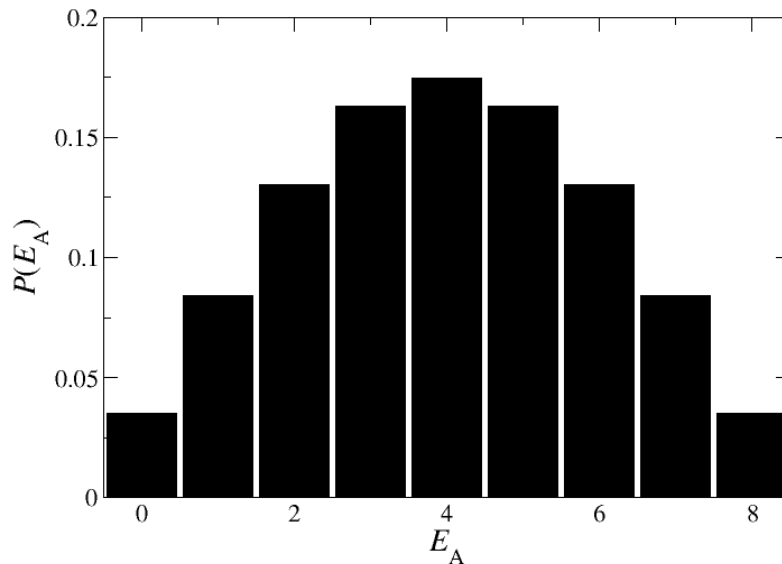
$$\Omega(N, \tilde{E}) = \frac{(\tilde{E} + N - 1)!}{\tilde{E}!(N - 1)!}$$

Yhdistetty systeemi



Yhdistetään systeemit:

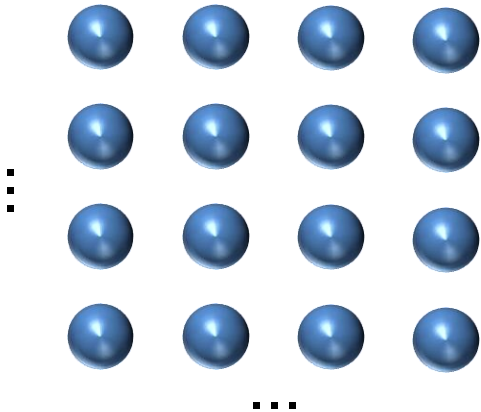
$$N_{\text{tot}} = 6, \tilde{E}_{\text{tot}} = 8 \Rightarrow \Omega(N_{\text{tot}}, \tilde{E}_{\text{tot}}) = 1287$$



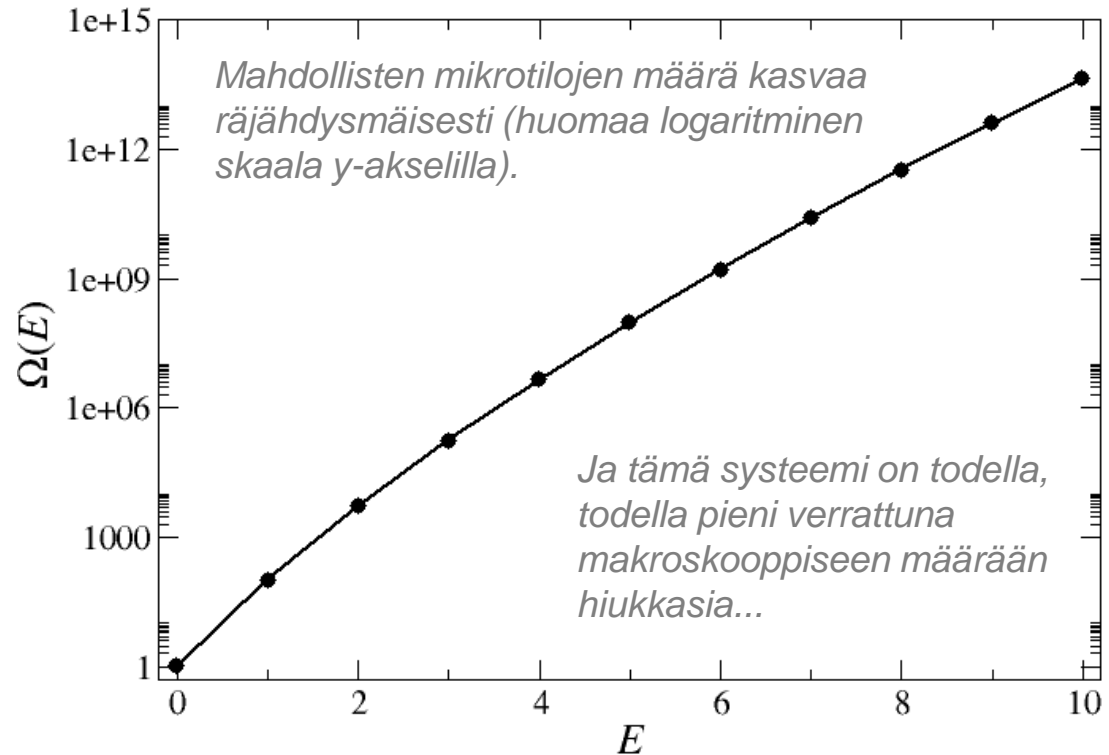
$$\Omega(N, \tilde{E}) = \frac{(\tilde{E} + N - 1)!}{\tilde{E}!(N - 1)!}$$

← Todennäköisyysjakauma sille, että osasysteemillä A (kolme hiukkasta yllä) on tietty määrä energiakvantteja kokonaismäärästä (8).

Suurempi systeemi

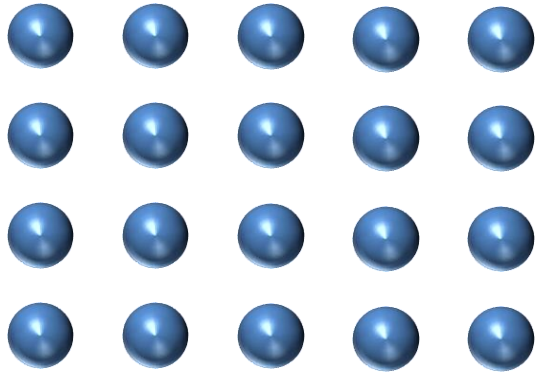


$$N = 100, \tilde{E} = 0, \dots, 10$$



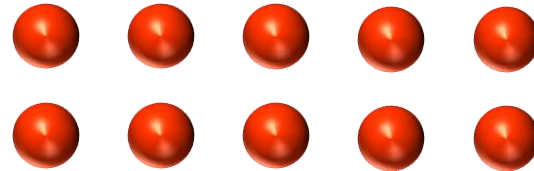
$$\Omega(N, \tilde{E}) = \frac{(\tilde{E} + N - 1)!}{\tilde{E}!(N - 1)!}$$

Kaksi systeemiä

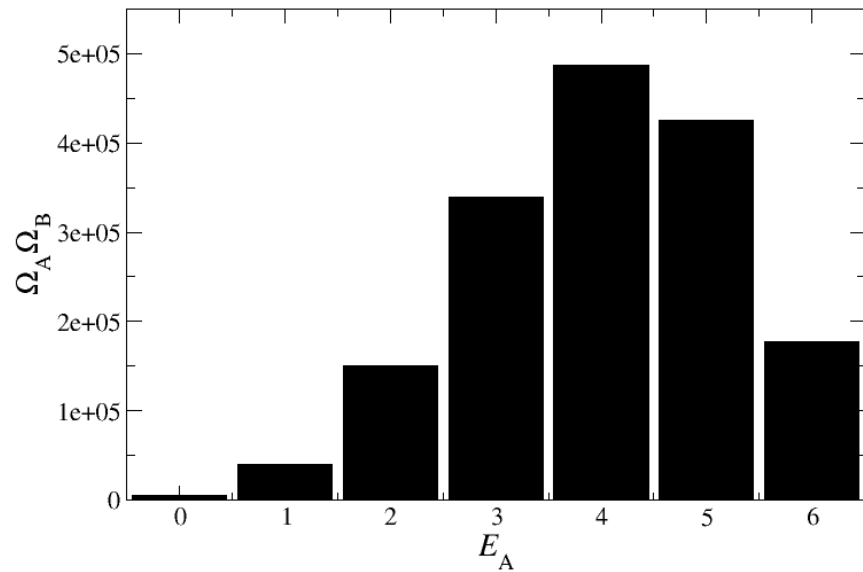


$$N_A = 20$$

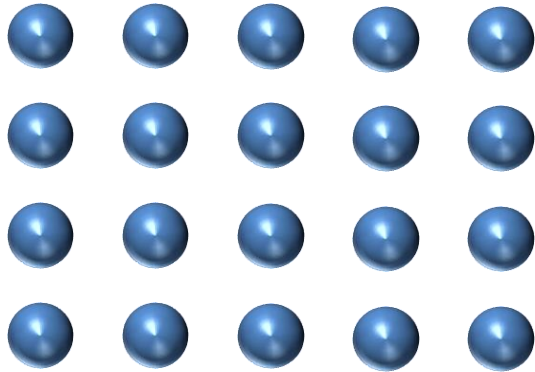
$$\tilde{E}_A + \tilde{E}_B = 6$$



$$N_B = 10$$

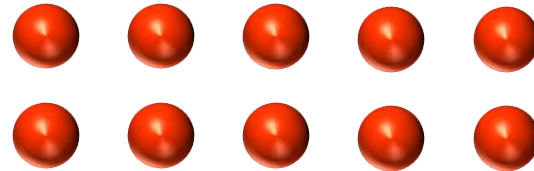


Kaksi hieman suurempaa systeemiä

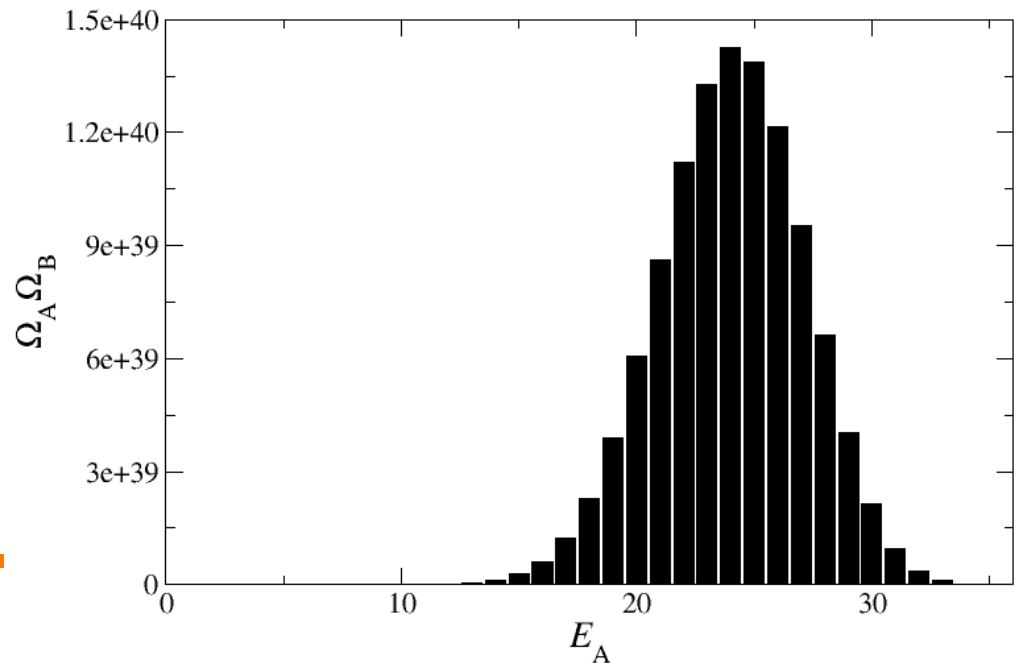


$$N_A = 120$$

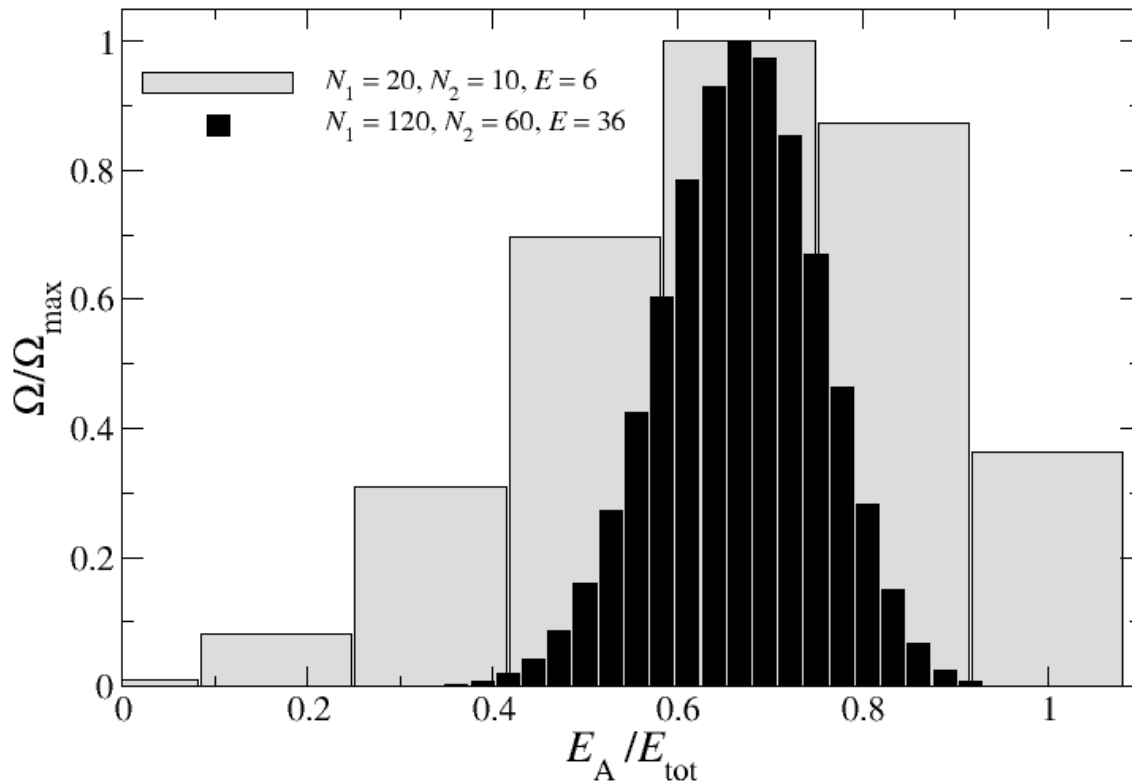
$$\tilde{E}_A + \tilde{E}_B = 36$$



$$N_B = 60$$



Saatujen jakaumien vertailu



Huomaa akselien normitukset.

Miten kuvittelisit jakauman muuttuvan, kun systeemien kokoa lisättäisiin?

Tämän esimerkin tarkoitus oli havainnollistaa sitä, että systeemien koon kasvaessa mikrotilojen jakauma kapenee ja huiputtuu voimakkaammin.

Makroskooppisen systeemin tapauksessa ($N \sim 10^{23}$) jakauma on käytännössä yksi piikki todennäköisimmässä arvossa.

Eristetty systeemi (*NVE*)

Eristetyn systeemin tasapainotila

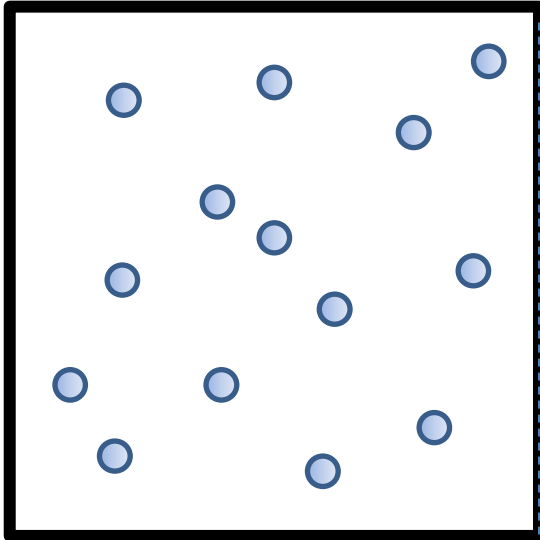
Systeemin tasapainotila on se makrotila, joka on kaikkien mahdollisten makrotilojen joukosta (vieläpä ylivoimaisesti) todennäköisin

$$\Omega_{\max}$$

Kolme oletusta

1. Kukin mikrotila on *yhtä todennäköinen*
2. Systeemin mikrotilat vaihtuvat jatkuvasti
3. Systeemi käy läpi kaikki mikrotilat ja on yhtä kauan aikaa jokaisessa niistä (*ergodinen hypoteesi*)

Esimerkki: kaasua säiliössä



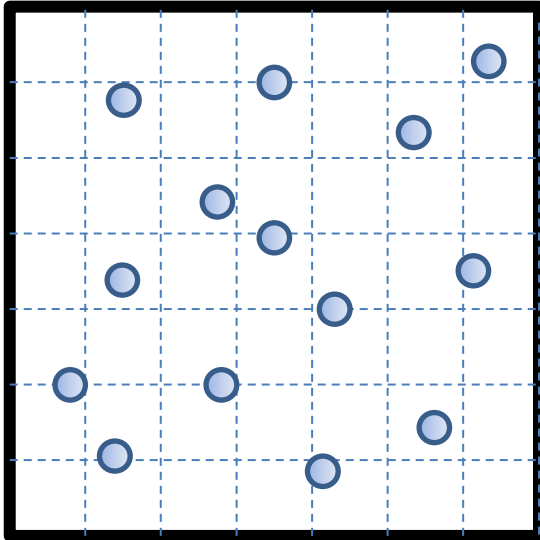
Havainnollistetaan tasapainoa vastaavan makrotilan todennäköisyyttä tarkastelemalla klassista ideaalikaasua eristettynä säiliössä.

Hiukkasten paikkavektoreiden lisäksi kaasun mikrotilat sisältävät informaatiota myös hiukkasten liikemäärävektoreista. Mutta tässä voimme huoletta olettaa, että liikemäärän osuus mikrotiloista ei vaikuta käsittelyymme. Eristetty ideaalikaasu on vakioämpötilassa, eikä sen lämpötila muutu vaikka muuttaisimme tilavuutta, jossa kaasun on sallittua olla; hiukkasten liikemäärävektorien jakauma on vakio kaasun tilavuudesta riippumatta.

Klassisen systeemin mikrotilojen lukumäärän laskeminen sisältää ylimääräisen kompastuskiven, jota kvanttimekaniikassa – siis tarkassa mikrotason teoriassa – ei ole. Kyseessä kun on jatkumo hiukkasten paikkojen suhteen.

Teemme tässä yksinkertaistuksen Ludwig Boltzmannia seuraten: jaamme säiliön hyvin pieniin osatilavuuksiin v_0 ja spesifioimme kaasuhiukkasten paikat vain näiden osatilavuuksien tarkkuudella (näemme kohta, että saamamme tulos ei riipu v_0 :sta).

Esimerkki: kaasua säiliössä



Olkoon säiliön kokonaistilavuus sitten V_1 . Valitsemamme "karkeistuksen" mukaan mahdollisia tapoja sijoittaa kaasuhiukkanne säiliöön on osatilavuuksien lukumäärä eli (V_1/v_0) .

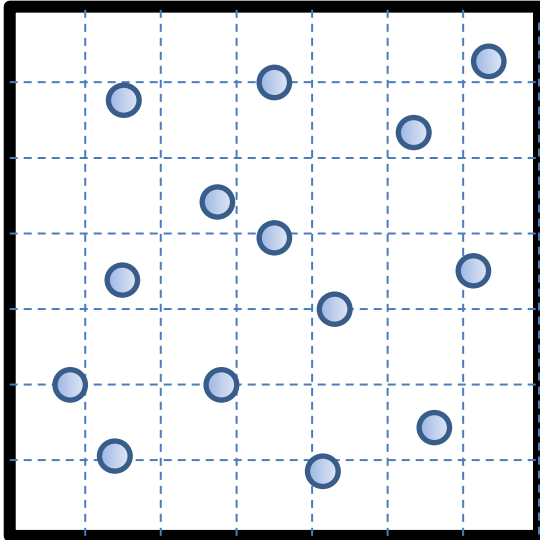
Koska ideaalikaasuhiukkaset eivät vuorovaikuta millään tavalla, ovat niiden sijainnit laatikossa tilastollisesti täysin riippumattomat toisistaan. Tällöin tapoja "rakentaa" N :n kaasuhiukkasen paikat säiliössä on

$$\Omega_1 = \left(\frac{V_1}{v_0} \right)^N$$

Rajoitetaan sitten hiukkasten paikat säiliössä johonkin pienempään tilavuuteen V_2 . Tapoja sijoittaa kaasuhiukkaset tähän tilavuuteen on puolestaan $\Omega_2 = (V_2/v_0)^N$.

On selvää, että $\Omega_1 > \Omega_2$. Mutta kuinka paljon? Kuinka paljon suurempi on mikrotilojen määrä, jos kaasuhiukkaset voidaan sijoittaa jonkin rajoitetun tilavuuden sijaan koko säiliön tilavuuteen?

Esimerkki: kaasua säiliössä



Mahdollisten mikrotilojen lukumäärien suhde on

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \left(\frac{(V_1/v_0)}{(V_2/v_0)} \right)^N = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N$$

Otetaan esimerkiksi tapaus $N = N_A$ ja $V_1 = 1,01 \cdot V_2$

$$\Rightarrow \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \approx (1,01)^{6 \cdot 10^{23}} \approx 10^{2,6 \cdot 10^{21}}$$

Aivan pörristytävä luku! Yhden prosentin ero kaasulle mahdollisessa tilavuudessa johtaa mikrotilojen lukumäärän kasvamiseen tekijällä, joka on suurempi kuin kaikkien atomien määrä tunnetussa maailmankaikkeudessa.

Makroskooppisen systeemin tasapainotilaa vastaava makrotila on *murskaavan* paljon todennäköisempi kuin muut systeemin mahdolliset makrotilat.



Terminen tasapaino

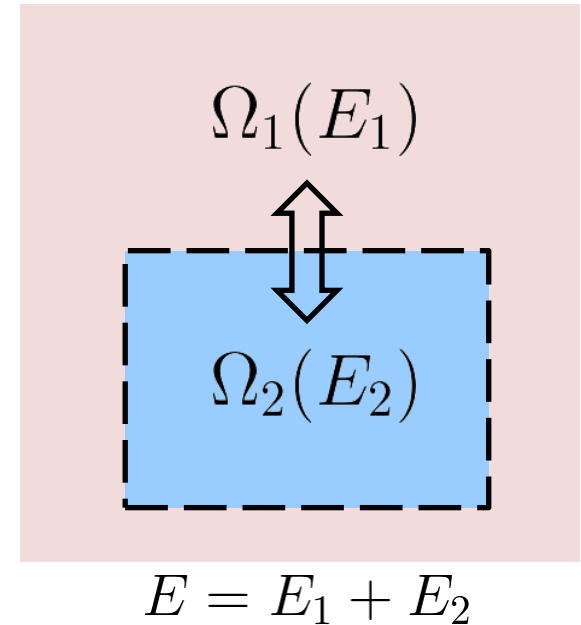
Kaksi eristettyä systeemiä saatetaan yhteen. Kun ne eivät tee toisiinsa työtä tai vaihda hiukkasia, tapahtuu energianvaihto vain mikroskooppisten vapausasteiden kautta (= lämpö).

Yhdistetyn systeemin (1) ja (2) mikrotilojen kokonaismäärä, kun kytkentä on heikko (ja osasysteemit tilastollisesti toisistaan riippumattomia):

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

Maksimoimalla $\Omega(E)$ saadaan tasapainoehdoksi

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2} \iff \frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

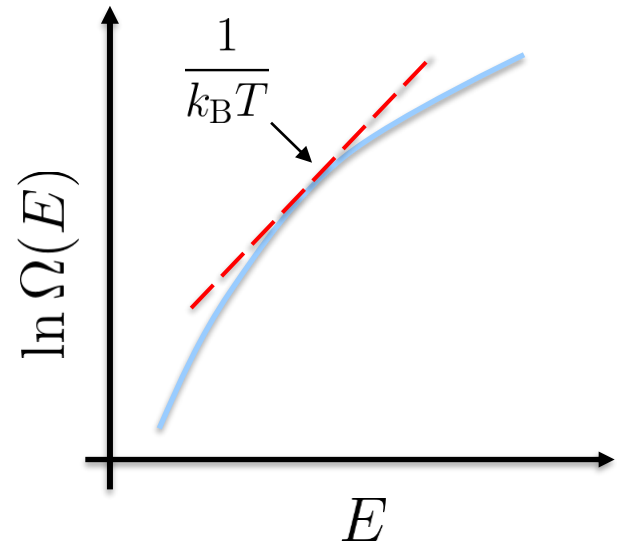


Tilastollinen määritelmä

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

Valitaan $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Lämpötila vastaa näin ideaalikaasulain absoluuttista lämpötilaa (K)



$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

Kanoninen ensemble (*NVT*)

Ensemble (joukko)

Hyvin suuri (\rightarrow ääretön) joukko saman systeemin **mikrotiloja**.

Gibbs: Termodynaamiset, makrotilan ominaisuudet ensemble-keskiarvoja.

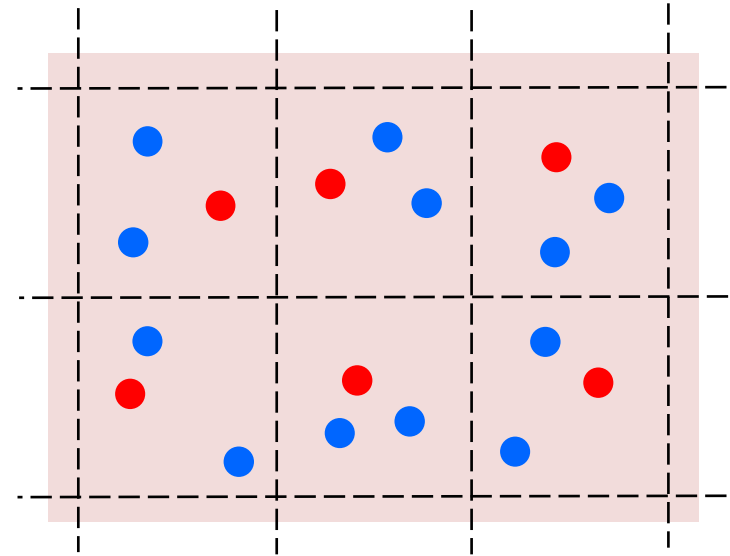
Esimerkiksi sisäenergia:

$$U = \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i$$

Entä aikakeskiarvo (oikea mittaus?)

Ergodisen hypoteesin mukaan jonkin makroskooppisen ominaisuuden mitattu aikakeskiarvo lähenee ensemble-keskiarvoa mittausaikavälin kasvaessa.

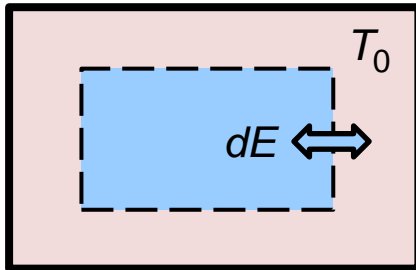
Käytännössä kuitenkin ajan ei yleensä täydy olla kovin pitkä, jotta mittaustulos on kyllin tarkka (vrt. paineen tai lämpötilan mittaus).



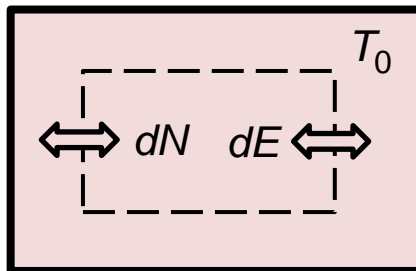
Erilaisia ensembles



Mikrokanoninen, kuvaa eristettyä systeemiä
"NVE-ensemble"

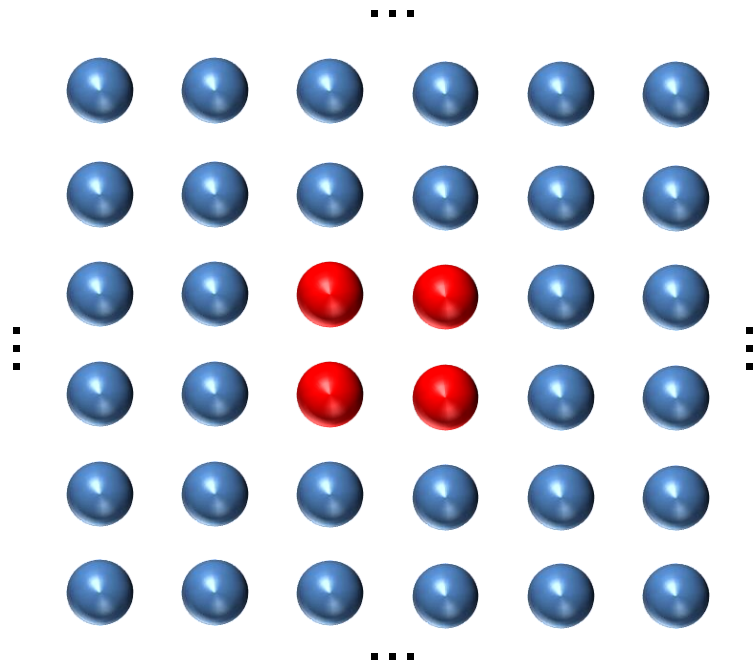


Kanoninen, systeemi termisessä tasapainossa
lämpövarannon kanssa
"NVT-ensemble"



Suurkanoninen, systeemi termisessä ja
kemiallisessa tasapainossa lämpövarannon
kanssa
" μ VVT-ensemble"

Yhdistetty systeemi (eristetty)



Tarkastellaan eristetyn systeemin jotain osaa. Kaksi eri lähestymistapaa, jotka ovat matemaattisesti samanlaisia, mutta eroavat perusajatukseltaan:

- 1) Osasysteemi on yksi ainoa hiukkanen (kuten esim. Maxwellin ja Boltzmannin jakauman johdossa oppikirjan luvussa 5)
- 2) Osasysteemi on monihiukkassysteemi (mahdollisesti makroskooppinen)

Tämä tieto ei ole tämän kurssin osalta kriittinen. Olennaista on, että samaa matemaattista koneistoa voidaan käyttää kummassakin tapauksessa.

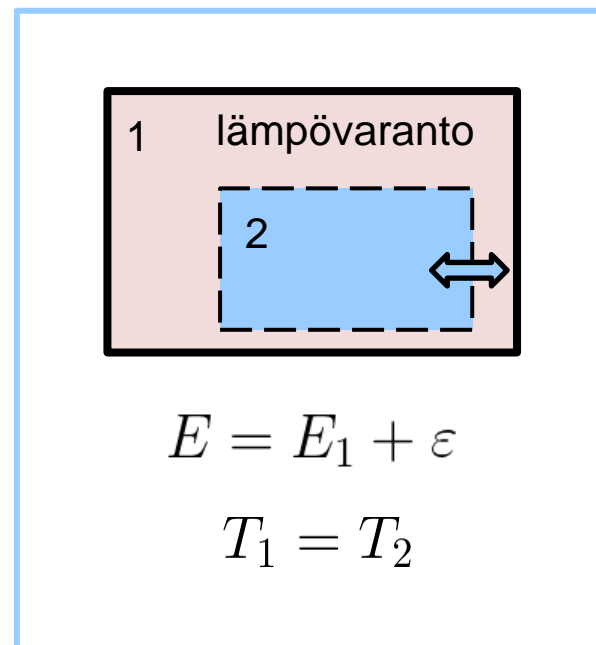
Mikrotilan todennäköisyys

Eristetyn systeemin (1+2) mikrotilojen määrä

$$\Omega_{\text{tot}} = \Omega_1(E - \varepsilon)\Omega_2(\varepsilon)$$

Kunkin systeemin 2 **yhden tietyn** mikrotilan todennäköisyys

$$P(\varepsilon) \propto \Omega_1(E - \varepsilon)$$



Taylorin sarjakehitelmä $\Omega_1(E-\varepsilon)$ (luonnolliselle) logaritmille (kts. BB 4.6, s. 37), josta saadaan

$$\Omega_1(E - \varepsilon) = \Omega_1(E) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \Rightarrow P(\varepsilon) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Boltzmannin jakauma

Yhdelle systeemin 2 tietylle mikrotilalle, jonka $E_2 = \varepsilon_i$

$$P(\varepsilon_i) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

Boltzmannin tekijä

Normitetaan jakauma kaikkien mikrotilojen avulla

$$P(\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right)}$$

Partitiofunktio, tilasumma Z

Mieti: Mitä kaikkia oletuksia Boltzmannin jakauman taustalla on?