

Στατιστική Θερμοδυναμική:

Σύνδεση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός θερμοδυναμικού συστήματος με τις μοριακές (μικροσκοπικές) ιδιότητες των σωματιδίων που το αποτελούν

Στατιστική Μηχανική:

• Συσχέτιση (μαθηματική διαδικασία) μακροσκοπικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός συστήματος, όπως U , S , H , A , G , κ.λπ., με τις μηχανικές ιδιότητες των μικροσκοπικών συστατικών, όπως είναι η θέση, η ταχύτητα, η ενέργεια, (εφαρμόζουμε δηλαδή τους νόμους της Μηχανικής στατιστικά).

• Θεωρεί ότι η ύλη και η ενέργεια είναι **κβαντικής φύσης**, η αλλιώς λαμβάνουν συγκεκριμένες διακριτές τιμές.

• Αγνοεί τη συμπεριφορά καθενός από τα μόρια και εισάγει την έννοια της **πιθανότητας** να συμβεί ένα γεγονός σε μεγάλο αριθμό μορίων.

• Υπολογίζει και αξιοποιεί μέσες τιμές μεγεθών, γι' αυτό και οι νόμοι που προκύπτουν είναι στατιστικοί.

Στατιστική Θερμοδυναμική

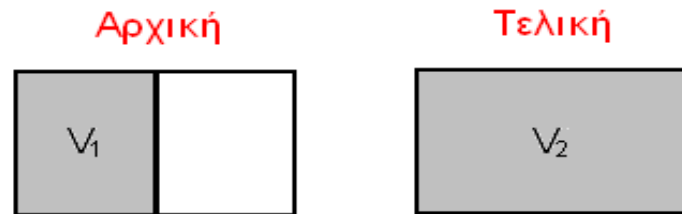
Εφαρμογή νόμων της Μηχανικής στατιστικά σε σύνολα μικροσκοπικών συστατικών σε δύο διαφορετικά **επίπεδα**:

- Στο πρώτο επίπεδο που λέγεται **κινητική θεωρία** προχωρούμε μ' ένα περισσότερο φυσικό τρόπο, χρησιμοποιώντας σχετικά απλά μαθηματικά τεχνάσματα για να βρούμε το μέσο. Χρησιμοποιήσουμε τις μεθόδους αυτές για να κατανοήσουμε καλύτερα την πίεση, τη θερμοκρασία, την ειδική θερμότητα και την εσωτερική ενέργεια στο ατομικό επίπεδο. Εφαρμόζουμε μόνο την κινητική θεωρία των αερίων, γιατί οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων στα αέρια είναι πολύ πιο αδύνατες απ' ό,τι στα υγρά και στερεά, αυτό απλουστεύει τους μαθηματικούς υπολογισμούς.
- Σ' ένα ανώτερο επίπεδο, μπορούμε να εφαρμόσουμε τους νόμους της Μηχανικής στατιστικά, χρησιμοποιώντας τεχνικές που είναι πιο τυπικές και αφηρημέ-ες απ' αυτές της κινητικής θεωρίας. Αυτή η προσέγγιση, είναι η **Στατιστική Μηχανική**, ένας όρος που περιλαβαίνει την κινητική θεωρία σαν υποσύνολο. Σαν πιο γενική μέθοδος λύνει περισσότερα προβλήματα αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερες μαθηματικές δυσκολίες.

Στατιστική Θερμοδυναμική

Η Στατιστική Θερμοδυναμική απορρίπτει το αδύνατο και δέχεται το απίθανο

Ελεύθερη εκτόνωση αερίου σε μονωμένο δοχείο



η πιθανότητα να βρεθούν όλα ταυτόχρονα στον όγκο V_1 είναι $1/2^N$: **ασήμαντη**

Η θερμοδυναμική πιθανότητα αναφέρεται σε μια μακροσκοπική κατάσταση, ενώ η μαθηματική πιθανότητα αναφέρεται σε μικροσκοπικές καταστάσεις.

Στατιστική Θερμοδυναμική

Ο στατιστικός λοιπόν ορισμός της εντροπίας

$$S = k \cdot \ln p$$

- συνδέει τις «εικόνες» της Θερμοδυναμικής και της Στατιστικής Μηχανικής και
- δίνει τη δυνατότητα να βάλουμε το δεύτερο νόμο της πρώτης σε στατιστική βάση:

Αντί να λέμε ότι η κατεύθυνση των αυθόρμητων μεταβολών είναι προς τη μέγιστη εντροπία μπορούμε να πούμε τώρα ότι είναι προς την πιθανότερη κατάσταση.

Η κατάσταση ισορροπίας θερμοδυναμικά, είναι κατάσταση μέγιστης εντροπίας ενώ στατιστικά είναι η πιθανότερη κατάσταση. Στατιστικά δηλαδή τίποτε δεν είναι αδύνατο αλλά απλά η πιθανότητα να συμβεί κάτι είναι απίθανη.

Ο δεύτερος νόμος μας δείχνει την πιθανότερη πορεία των γεγονότων όχι τη μόνη δυνατή.

Κινητική θεωρία των αερίων:

Το αποτέλεσμα της εφαρμογής της Στατιστικής Μηχανικής στα αέρια.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιεί η κινητική θεωρία είναι οι γενικές μέθοδοι της Στατιστικής Μηχανικής που συνδυάζει τους νόμους της Κλασικής Μηχανικής με τους νόμους της θεωρίας των πιθανοτήτων.

Με την κινητική θεωρία

- Ερμηνεύτηκαν πλήρως οι ιδιότητες και οι νόμοι των αερίων (καταστατική εξίσωση, υπόθεση *Avogadro*, νόμος μερικών πιέσεων του *Dalton* κ.λπ.),
- Εξηγήθηκαν οι θερμοδυναμικοί νόμοι καθώς και
- Έγινε η μαθηματική επισκόπηση των άτακτων μοριακών κινήσεων.

Με την κινητική θεωρία αντί να προβλέπουμε σε ποια ακριβώς κατάσταση βρίσκεται το σύστημα, προσδιορίζουμε την πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε κάποια κατάσταση, δηλαδή η περιγραφή μας πλέον είναι στατιστικής φύσης.

Στατιστική Θερμοδυναμική

Οι **βασικές υποθέσεις** της κινητικής θεωρίας για το μοντέλο του ιδανικού αερίου είναι:

- Τα μόρια είναι ελαστικές σφαίρες σημειακής μάζας (χωρίς εσωτερική δομή).
- Στις κινήσεις και κρούσεις των μορίων ισχύουν οι νόμοι της Κλασικής Μηχανικής.
- Οι κρούσεις των μορίων τόσο μεταξύ τους όσο και με τα τοιχώματα του δοχείου που περιέχονται, είναι ελαστικές.
- Η διάρκεια κάθε κρούσης είναι αμελητέα.
- Δυνάμεις στα μόρια ασκούνται μόνο στη διάρκεια της κρούσης, οπότε μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων η κίνηση είναι ευθύγραμμη ομαλή. Επειδή υποθέτουμε ότι τα μόρια είναι πολύ μικρά, η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων είναι σχετικά μεγάλη σε σύγκριση με το μέγεθος ενός μορίου. Υποθέτουμε λοιπόν ότι η εμβέλεια των μοριακών δυνάμεων είναι συγκρίσιμη με το μοριακό μέγεθος.
- Τα μόρια του αερίου βρίσκονται σε διαρκή κίνηση με τυχαία διεύθυνση και με την ίδια πιθανότητα κίνησης προς όλες τις διευθύνσεις.
- Ο όγκος που καταλαμβάνει η μάζα των μορίων σε σύγκριση με τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο είναι αμελητέος.
- Η κινητική ενέργεια κατανέμεται το ίδιο σε όλες τις δυνατές κινήσεις του μορίου (βαθμοί ελευθερίας).

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Θεμελιώδης εξίσωση της κινητικής θεωρίας:

$$P = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} \overline{\vec{V}^2}$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \overline{\vec{V}^2}$$

Ενεργός ταχύτητα των μορίων:

$$\vec{V}_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{\vec{V}^2}} \Rightarrow \vec{V}_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

Ολική (μεταφορική) κινητική ενέργεια του αερίου:

$$E_k = \frac{1}{2} m \vec{V}_1^2 + \frac{1}{2} m \vec{V}_2^2 + \dots + \frac{1}{2} m \vec{V}_N^2 \Rightarrow E_k = \frac{1}{2} m (\vec{V}_1^2 + \vec{V}_2^2 + \dots + \vec{V}_N^2)$$

Η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου του αερίου είναι:

$$\overline{E}_k = \frac{E_k}{N} \Rightarrow \overline{E}_k = \frac{1}{2} m \frac{(\vec{V}_1^2 + \vec{V}_2^2 + \dots + \vec{V}_N^2)}{N} \Rightarrow \overline{E}_k = \frac{1}{2} m \overline{\vec{V}^2}$$

$$\Rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{1}{2} m \overline{\vec{V}^2} \Rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{E}_k$$

Στατιστική Θερμοδυναμική

$$(15-15) \Rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_k \Rightarrow PV = \frac{2}{3} N \bar{E}_k \quad \Rightarrow$$

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων: $PV = nR_u T$ $\left| \Rightarrow PV = \frac{N}{N_A} R_u T \Rightarrow PV = NkT \right.$

$$N = nN_A \quad \left| \right.$$

$$\Rightarrow NkT = \frac{2}{3} N \bar{E}_k \Rightarrow T = \frac{2}{3k} \bar{E}_k \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \bar{E}_k = \frac{3k}{2} T$$

Στατιστική Θερμοδυναμική

Ιδανικό αέριο: μόνο μεταφορική κίνηση Ισχύουν μόνο για μονοατομικά πραγματικά αέρια

Πίεση $P = \frac{1}{3} \rho \overline{V^2}$

Θερμοκρασία $T = \frac{2}{3k} \overline{E}_k$

Εσωτερική ενέργεια $U = E_k = N \overline{E}_k = N \frac{3k}{2} T = N \frac{3}{2} \frac{R_u}{N_A} T = N \frac{3}{2} \frac{R_u}{N} n T \Rightarrow U = \frac{3}{2} n R_u T$

Ισχύουν μόνο για μονοατομικά πραγματικά αέρια

Θεώρημα (αρχή) ισοκατανομής της ενέργειας:

Σε κάθε θερμοδυναμικό βαθμό ελευθερίας ενός μορίου αντιστοιχεί ενέργεια ίση προς $\frac{1}{2}kT$

Άρα, ένα αέριο με f θερμοδυναμικούς βαθμούς ελευθερίας, η **μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου:**

$$\bar{E}_k = f \frac{1}{2} kT$$

βαθμοί ελευθερίας είναι ο ελάχιστος αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών που καθορίζουν τη θέση ενός κινη-τού

Το μοντέλο της ράβδου $f = 5$

ο δεσμός μεταξύ των ατόμων στο μόριο του διατομικού αερίου είναι ισχυρός

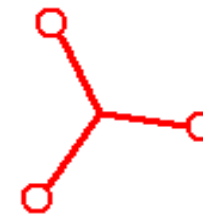
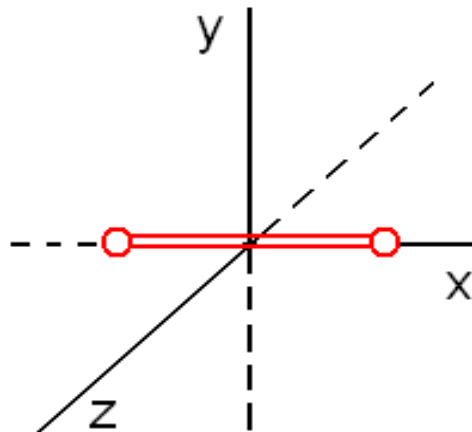
$$E = \frac{1}{2} m \vec{V}_x^2 + \frac{1}{2} m \vec{V}_y^2 + \frac{1}{2} m \vec{V}_z^2 + \frac{1}{2} \theta_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} \theta_z \omega_z^2$$

Το μοντέλο του ελατηρίου $f = 7$

ο δεσμός μεταξύ των ατόμων στο μόριο του διατομικού αερίου δεν είναι ισχυρός

Το μοντέλο των τριών συμπαγών ράβδων $f = 6$

τριατομικά και γενικότερα στα πολυατομικά μόρια



ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Αν πάρουμε n moles του αερίου, τότε τα μόρια είναι $N = nN_A$, η ολική κινητική ενέργεια είναι:

$$U = E_k = N\bar{E}_k = nN_A f \frac{1}{2} kT = nNf \frac{1}{2} \frac{R_u}{N_A} T \Rightarrow U = \frac{f}{2} nR_u T$$

ισόχωρη μεταβολή ιδανικού αερίου:

$$(3-90) \Rightarrow Q_{12} = \Delta U$$

$$(3-91) \Rightarrow Q_{12} = nC_v(T_2 - T_1) \quad \Rightarrow \quad \Delta U = nC_v\Delta T \quad \Rightarrow \quad C_v = \frac{f}{2} R_u$$

$$\text{Για ένα ιδανικό αέριο ισχύει η σχέση (15-23) } \Rightarrow \Delta U = \frac{f}{2} nR_u \Delta T$$

ισοβαρή μεταβολή ιδανικού αερίου:

$$(3-81) \Rightarrow Q_{12} = \Delta U + W_{12} \quad \Rightarrow \quad nC_v\Delta T = nC_p\Delta T - P \frac{nR_u\Delta T}{P} \Rightarrow C_p = C_v + R_u \quad \Rightarrow \quad C_p = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R_u$$

$$(3-82) \Rightarrow \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (15-24)$$

$$(3-83) \Rightarrow W_{12} = P(V_2 - V_1)$$

Στατιστική Θερμοδυναμική

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \gamma = \frac{\left(\frac{f}{2} + 1\right)R_u}{\frac{f}{2}R_u} \Rightarrow \gamma = \frac{f + 2}{f}$$

$$U = \frac{f}{2}nR_u T \Rightarrow \Delta U = \frac{f}{2}nR_u \Delta T \Rightarrow R_u = \frac{2\Delta U}{fn\Delta T} \quad \left| \Rightarrow R_u = \frac{2}{f} \Delta U \right.$$

Για $n = 1 \text{ mol}$ και $\Delta T = 1 \text{ K}$

$$\bar{E}_k = f \frac{1}{2}kT \Rightarrow \Delta \bar{E}_k = f \frac{1}{2}k\Delta T \Rightarrow k = \frac{2}{f} \cdot \frac{\Delta \bar{E}_k}{\Delta T} \quad \left| \Rightarrow k = \frac{2}{f} \Delta \bar{E}_k \right.$$

Για $\Delta T = 1 \text{ K}$

$$N = N_1 + N_2 + \dots = \sum_i N_i$$

$$E = U = N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots = \sum_i N_i E_i$$

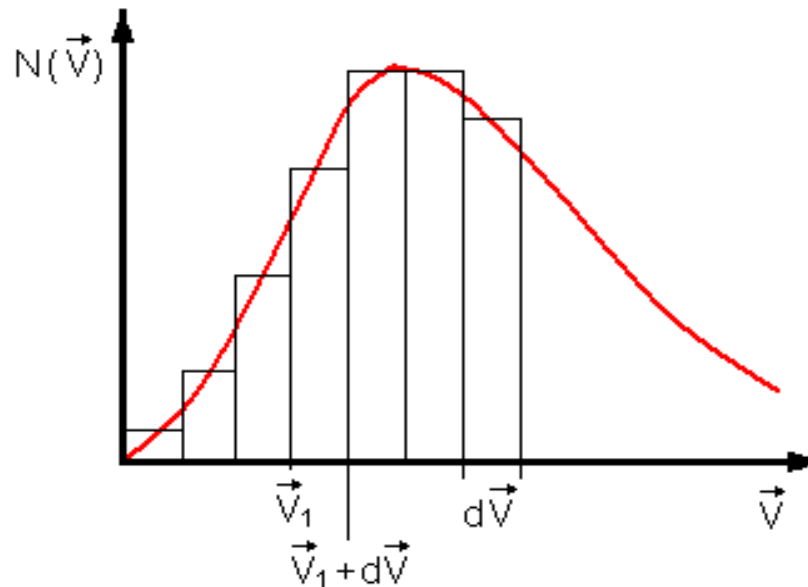
Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι για κάθε μακροσκοπική κατάσταση ενός συστήματος σωματιδίων υπάρχει μια κατανομή που ευνοείται περισσότερο από κάθε άλλη. Δηλαδή, αν δοθούν οι φυσικές συνθήκες του συστήματος των σωματιδίων (δηλαδή ο αριθμός των σωματιδίων, η ολική ενέργεια και η δομή κάθε σωματιδίου) υπάρχει μία κατανομή που είναι πιο πιθανή από τις άλλες. Όταν επιτευχθεί αυτή η κατανομή, το σύστημα λέγεται ότι βρίσκεται σε **στατιστική ισορροπία**.

Στατιστική Θερμοδυναμική

Τύπος του *Maxwell* $dN = N(\vec{V})d\vec{V}$

Συνάρτηση κατανομής (του *Maxwell*), του ιδανικού αερίου

$$N(\vec{V}) = \frac{dN(\vec{V})}{d\vec{V}} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \vec{V}^2 e^{-m\vec{V}^2/2kT}$$



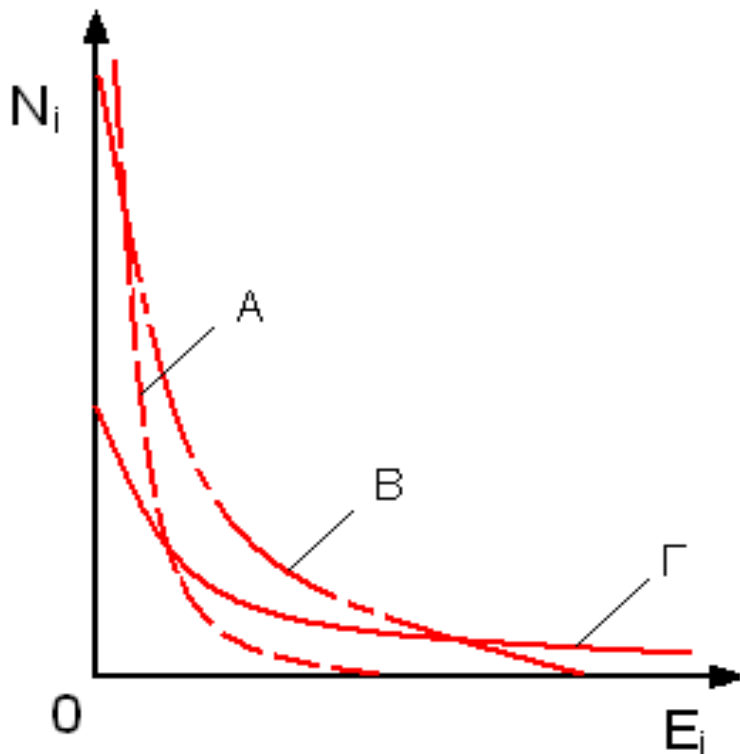
$$N = \int_0^{\infty} N(\vec{V})d\vec{V}$$

Στατιστική Θερμοδυναμική

Ο αριθμός των σωματιδίων που αντιστοιχεί στην ενέργεια E_i , όταν το αέριο βρίσκεται στην πιο πιθανή κατανομή (ή στην κατανομή της στατιστικής ισορροπίας) στη θερμοκρασία T , δίνεται από μία σχέση της μορφής:

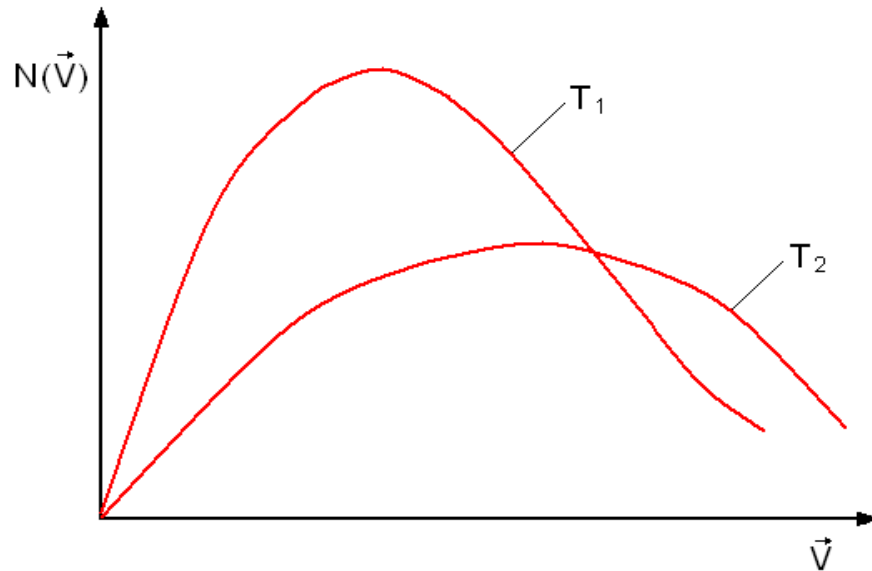
$$N_i = Ae^{-E_i/kT}$$

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{Ae^{-E_j/kT}}{Ae^{-E_i/kT}} = e^{-(E_j-E_i)/kT} = e^{-\Delta E/kT}$$

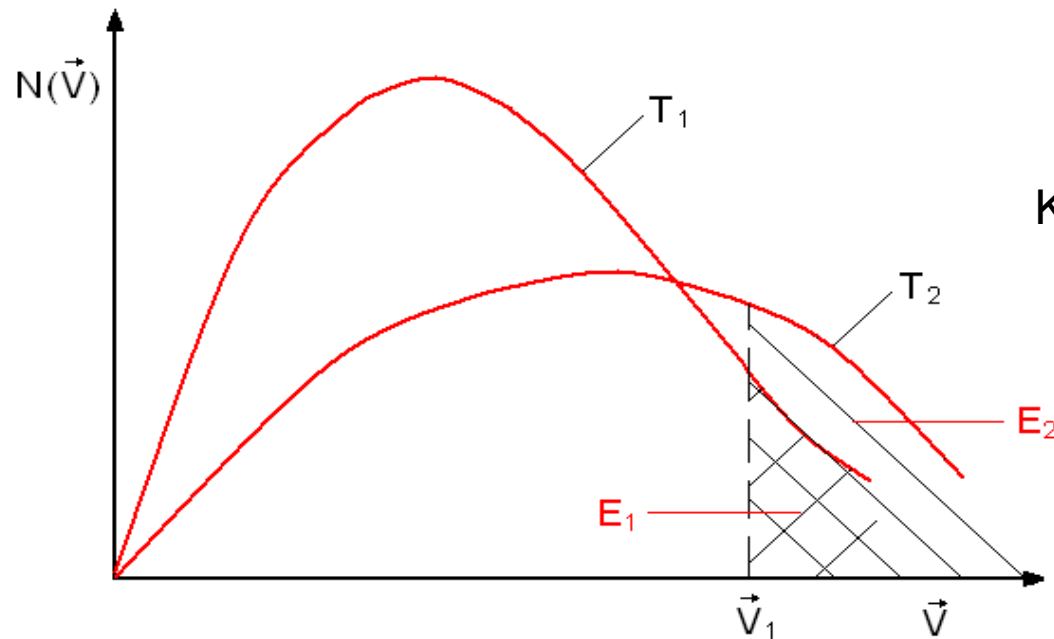


Κατανομή Maxwell για
A. πολύ χαμηλή θερμοκρασία
B. χαμηλή θερμοκρασία
Γ. υψηλή θερμοκρασία

Στατιστική Θερμοδυναμική

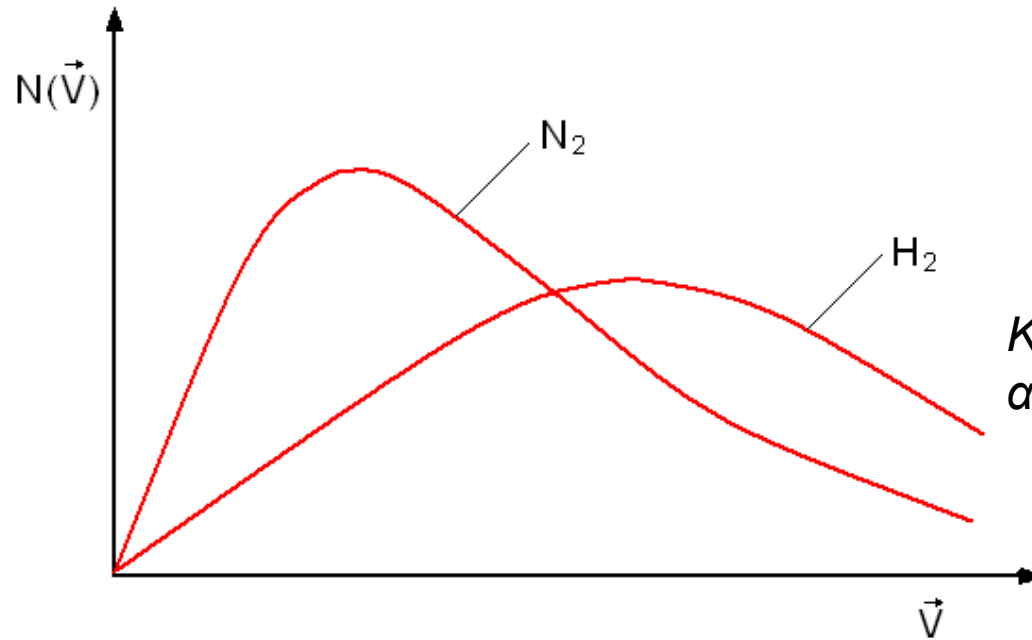


Κατανομή Maxwell για το ίδιο αέριο αλλά για διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 < T_2$)

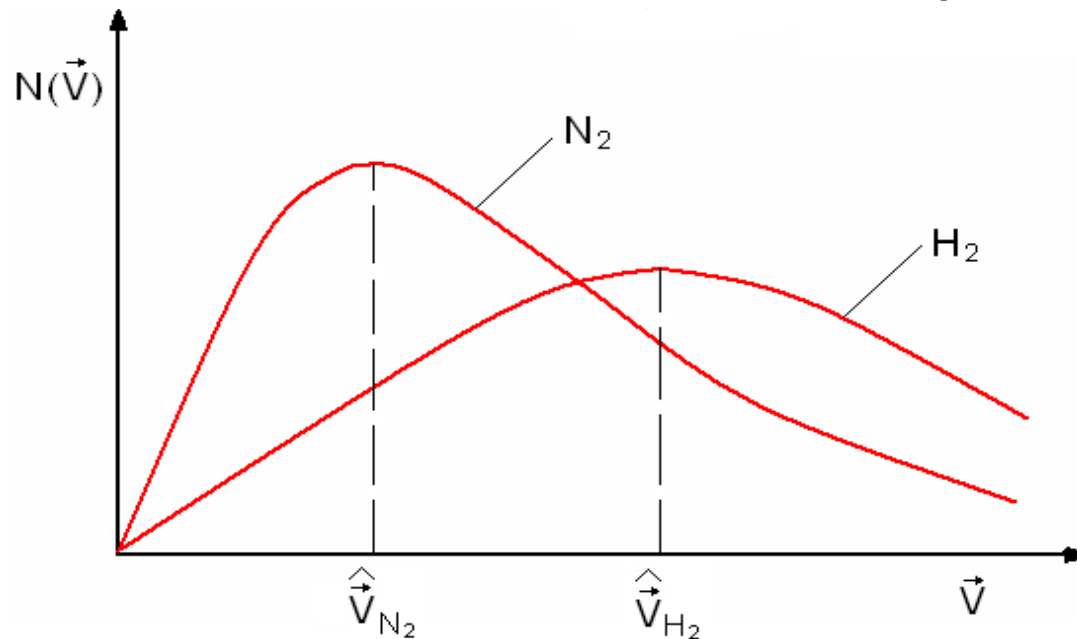


Κατανομή Maxwell για το ίδιο αέριο αλλά για $T_1 = 100\text{K}$ και $T_2 = 1,000\text{K}$

Στατιστική Θερμοδυναμική

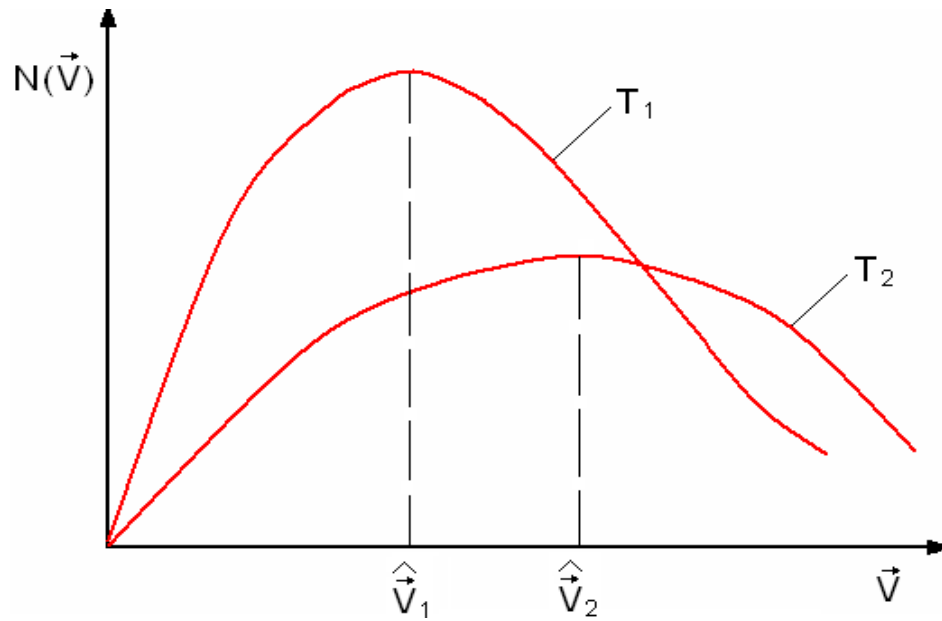


Κατανομή Maxwell για την ίδια θερμοκρασία αλλά διαφορετικά αέρια



Μετατόπιση της πιθανότερης ταχύτητας διαφορετικά αέρια αλλά για την ίδια θερμοκρασία

Στατιστική Θερμοδυναμική



Μετατόπιση της πιθανότερης ταχύτητας για διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 < T_2$) αλλά για το ίδιο αέριο

Στατιστική Θερμοδυναμική

Μέση ταχύτητα $\vec{V} = \frac{\vec{V}_1 + \vec{V}_2 + \dots + \vec{V}_N}{N}$

Από τη Στατιστική προκύπτουν:

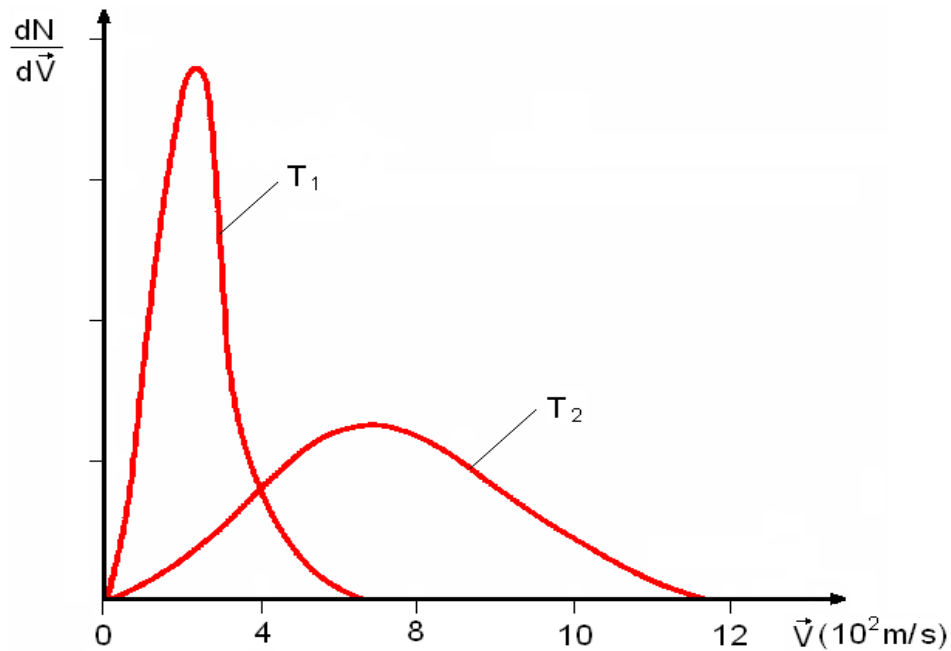
$$\vec{V} = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}} \quad (15-39) \quad \text{και} \quad \hat{V} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (15-40)$$

Ισχύει: (15-14) $\Rightarrow \bar{E}_k = \frac{1}{2} m \overline{V^2} \quad \Rightarrow \overline{V^2} = \frac{3kT}{2}$

(15-17) $\Rightarrow \bar{E}_k = \frac{3k}{2} T \quad (15-12) \Rightarrow \vec{V}_{rms} = \sqrt{\overline{V^2}} \quad \Rightarrow \vec{V}_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

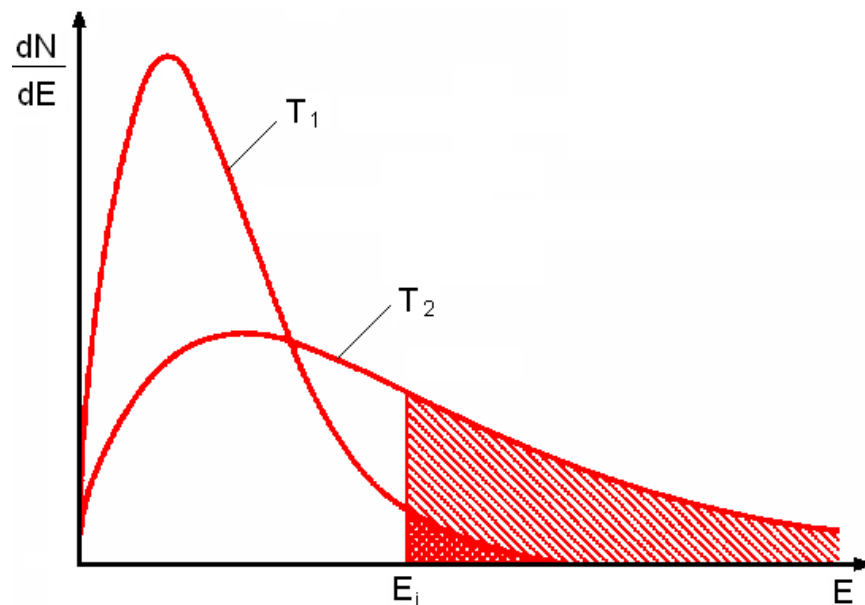
$$\frac{\vec{V}}{1} = \frac{\hat{V}}{1.128} = \frac{\vec{V}_{rms}}{1.124}$$

Στατιστική Θερμοδυναμική



$$dN = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/2kT} dE$$

Κατανομή μοριακών ταχυτήτων για αέριο O_2 σε θερμοκρασίες $T_1 = 80 \text{ K}$ και $T_2 = 800 \text{ K}$



Αριθμός μορίων με ενέργειες μεγαλύτερες από E_i , σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες

Μέση ελεύθερη διαδρομή: Η μέση απόσταση ανάμεσα σε τέτοιες διαδοχικές συγκρούσεις

Υπόθεση: ένα μόριο που χτυπά ακίνητους στόχους

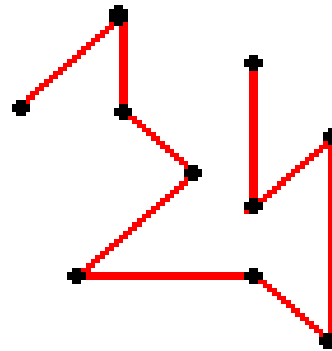
$$\bar{l} = \frac{\vec{V} \cdot t}{(\pi d^2 \cdot \vec{V} \cdot t) \cdot n_B} \Rightarrow \bar{l} = \frac{1}{\pi d^2 \cdot n_B}$$

Υπόθεση: ένα μόριο που χτυπά κινούμενους στόχους

$$\bar{l} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n_B d^2}$$

Στατιστική Θερμοδυναμική

Αν η πίεση του περιβάλλοντος συστήματος (αέριο ή υγρό) είναι μεγάλη, το σωματίδιο (όχι το μόριο του συστήματος) ωθείται τότε ομοιόμορφα απ' όλες τις διευθύνσεις και επομένως δεν εμφανίζει συνισταμένη κίνηση. Για μικρότερες πιέσεις όμως, που οι κρούσεις είναι αρκετά λιγότερες και βέβαια όχι σύγχρονες, μια μικροσκοπική παρατήρηση δείχνει το σωματίδιο να κινείται σα να δέχεται αλληπάλγηλα σπρωξίματα. Η κίνηση που κάνει τότε λέγεται **κίνηση Brown**



Τα δύο αξιώματα της Στατιστική Θερμοδυναμικής:

- Η τιμή μιας ιδιότητας X ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι ίση με τη μέση τιμή της X στο αντίστοιχο σύνολο, όταν ο αριθμός των συστημάτων του συνόλου τείνει στο άπειρο.
- Για να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε το αξίωμα αυτό στον υπολογισμό των διαφόρων θερμοδυναμικών ποσοτήτων είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται τα συστήματα του συνόλου στις κβαντικές καταστάσεις. Αυτό ορίζεται στο δεύτερο αξίωμα: Σε ένα σύνολο που αποτελείται από μονωμένα θερμοδυναμικά συστήματα, αυτά κατανέμονται με ίση πιθανότητα στις κβαντικές καταστάσεις του συνόλου.

Ελεύθερη ενέργεια *Helmholtz* $A = -kT \ln Q$

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

συνάρτηση κατανομής του κανονικού συνόλου ή απλά
συνάρτηση κατανομής του συστήματος