

Fizyka statystyczna

Zespoły statystyczne

P. F. Góra

https://zfs.fais.uj.edu.pl/pawel_gora/

2023

Zespół kanoniczny*

Zespół mikrokanoniczny jest (przynajmniej w warstwie koncepcyjnej) świetnym narzędziem do opisywania układów *izolowanych*. Bardzo często mamy jednak do czynienia z układami nieizolowanymi, mogącymi wymieniać z otoczeniem energię w formie ciepła, ale pozostającymi z otoczeniem w równowadze.

Wyobraźmy sobie, że badany układ i jego “otoczenie” łącznie stanowią układ izolowany o energii E . Energia “otoczenia” wynosi E_2 , energia układu E_1 , $E_1 + E_2 = E$ (przy założeniu skończonego zasięgu oddziaływań i zaniedbaniu efektów powierzchniowych). Liczba cząstek “otoczenia” jest wiele większa od liczby cząsteczek układu, a zatem energia (wielkość ekstensywna) też jest o wiele większa: $N_2 \gg N_1$, $E_2 \gg E_1$.

*Zwany także zespołem Gibbsa lub zespołem izotermicznym

Dowodząc ekstensywności entropii w zespole mikrokanonicznym wykazaliśmy, że dwa podukłady pozostające w równowadze muszą mieć tę samą temperaturę, $T_1 = T_2 = T$.

Objętość fazowa zajmowana przez “otoczenie” wynosi $\Gamma_2(E_2)$. Układ i “otoczenie” tworzą zespół mikrokanoniczny. W zespole mikrokanonicznym gęstość stanów wynosi 1 na powłoce energii i zero poza nią. **Gęstość stanów samego układu otrzymamy jako rodzaj “rozkładu brzegowego”**, wycałkowując po stopniach swobody “otoczenia”.

$$\varrho(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) = \int_{\Gamma_2} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \sim \Gamma_2(E_2) = \Gamma_2(E - E_1). \quad (1)$$

Spodziewamy się, że tylko wartości E_1 bliskie \bar{E}_1 dadzą wkład do

$\Gamma_2(E - E_1)$, możemy więc dokonać rozwinięcia:

$$\begin{aligned} k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) &= S_2(E - E_1) \simeq S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} \\ &= S_2(E) - \frac{E_1}{T} \end{aligned} \quad (2)$$

Wobec tego

$$\Gamma_2(E - E_1) \simeq \exp \left[\frac{1}{k_B} S_2(E) \right] \exp \left(-\frac{E_1}{k_B T} \right). \quad (3)$$

Pierwszy czynnik nie zależy od E_1 , możemy więc go potraktować jako stałą. Biorąc pod uwagę, że E_1 jest *wartością* hamiltonianu układu, otrzymujemy wzór na (nieunormowaną) **gęstość stanów w rozkładzie kanonicznym**:

$$\varrho(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) \sim e^{-H(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1)/k_B T}. \quad (4)$$

Suma statystyczna

Dla uproszczenia zapisu, odtąd będziemy oznaczać $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Wielkość

$$Z_N = Z_N(V, T) = \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)} \quad (5)$$

nosi nazwę *sumy statystycznej* lub *funkcji rozdziału*. N oznacza liczbę cząstek. Czynniki $N!$ wprowadzamy dla zapewnienia “poprawnego zliczenia boltzmannowskiego”. Stała h ma wymiar iloczynu pędu i położenia i jest wprowadzana (na poziomie klasycznym) po to, aby uczynić sumę statystyczną wielkością bezwymiarową, ale można też powiedzieć, że oznacza ona rodzaj *coarse grainingu* (gruboziarnistości): nie analizujemy, co się dzieje w “pudełkach” o krawędzi h .

Czynnik $N! h^{3N}$ należy też uwzględnić w normalizacji gęstości stanów.

Termodynamikę uzyskujemy ze wzoru

$$Z_N(V, T) = e^{-\beta F(V, T)}, \quad (6)$$

gdzie F jest energią swobodną Helmholtza.

Aby pokazać, że F ze wzoru (6) *jest* energią swobodną, po pierwsze zauważmy, że F jest ekstensywne: Jeśli układ jest sumą dwu podukładów, to, przy zwykłych założeniach, Z_N jest iloczynem dwu czynników. Po drugie, zbadajmy związek pomiędzy F a innymi wielkościami termodynamicznymi. Mianowicie, w sposób oczywisty zachodzi

$$1 = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{\beta(F(V, T) - H(p, q))}. \quad (7)$$

Różniczkując obustronnie po β dostajemy

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{\beta(F(V,T) - H(p,q))} \left[F(V, T) + \beta \left. \frac{\partial F}{\partial \beta} \right|_V - H(p, q) \right] = 0. \quad (8)$$

Pierwszy i drugi człon w nawiasie kwadratowym nie zależą od p, q , można je więc wyciągnąć przed całkę, która daje jeden. Ostatni człon daje $\langle H \rangle$, czyli energię wewnętrzną U . Zatem

$$F - U - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = 0 \quad (9)$$

Jeśli przyjmiemy, że entropia spełnia

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V, \quad (10)$$

odtworzamy znaną z termodynamiki relację

$$F = U - TS, \quad (11)$$

co dowodzi, że F zdefiniowane przez równanie (6), *jest* energią swobodną.
Dla kompletu, ciśnienie

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T . \quad (12)$$

Fluktuacje energii w rozkładzie kanonicznym

Jak widzieliśmy przed chwilą, zachodzi

$$\int d^{3N}p d^{3N}q [U - H(p, q)] e^{\beta(F - H(p, q))} = 0. \quad (13)$$

Różniczkując to wyrażenie po β otrzymujemy

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int d^{3N}p d^{3N}q e^{\beta(F - H(p, q))} (U - H) \left(F - H - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) = 0. \quad (14)$$

Biorąc pod uwagę wyprowadzone przed chwilą relacje termodynamiczne, (14) jest równoważne

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U - H)^2 \rangle = 0. \quad (15)$$

Zatem

$$\begin{aligned}\sqrt{\langle (U-H)^2 \rangle} &= \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2} = \sqrt{-\frac{\partial U}{\partial \beta}} \\ &= \sqrt{k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T}} = \sqrt{k_B T^2 C_V}.\end{aligned}\quad (16)$$

Ponieważ $\langle H \rangle \sim N$ oraz $C_V \sim N$, względne fluktuacje energii

$$\sqrt{\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (17)$$

a więc są zaniedbywalne w granicy termodynamicznej. W granicy termodynamicznej *prawie wszystkie* układy wchodzące w skład zespołu kanonicznego mają energię $\langle H \rangle$, co oznacza, że **zespół kanoniczny jest w granicy termodynamicznej równoważny zespołowi mikrokanonicznemu**, w którym z założenia wszystkie układy mają taką samą energię.

Fluktuacje energii w granicy termodynamicznej możemy zatem modelować za pomocą rozkładu Gaussa

$$\sim \exp\left(-\frac{(U - \langle H \rangle)^2}{2kT^2C_V}\right) \quad (18)$$

Z (17) wynika, że szerokość tego rozkładu zachowuje się jak $\sim 1/\sqrt{N}$ dla $N \rightarrow \infty$.

Komentarze:

1. Założenie o gaussowskości może się wydawać arbitralne, ale w świetle centralnego twierdzenia granicznego oznacza ono tyle, że energia wewnętrzna, traktowana jako zmienna losowa, ma skończony drugi moment — co wyżej *explicite* przyjmujemy.
2. Dla każdego konkretnego układu wchodzącego w skład zespołu kanonicznego U jest wielkością ściśle określoną. Jednak gdy rozpatrujemy cały zespół i zastanawiamy się, jak zmienia się U w obrębie tego zespołu, traktujemy U jak zmienną losową.

Entropia Gibbsa

Znormalizowana do jedności gęstość stanów

$$p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\exp(-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q}))}{Z} \quad (19)$$

jest gęstością prawdopodobieństwa, że układ znajduje się w otoczeniu punktu (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . (19) rzeczywiście jest gęstością prawdopodobieństwa, gdyż $0 \leq p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq 1$ oraz $\int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} = 1$. Rozważmy wielkość

$$\mathcal{S} = -k_B \int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \ln p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (20)$$

Mamy

$$\begin{aligned} \ln p &= \ln \frac{e^{-\beta H}}{Z} = -\beta H - \ln Z \\ &= -\frac{1}{k_B T} H - \left(-\frac{1}{k_B T} F \right) = \frac{1}{k_B T} (F - H). \end{aligned} \quad (21)$$

Zatem

$$\mathcal{S} = -k_B \int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{1}{k_B T} (F - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})) d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (22)$$

Powtarzając rozumowanie, z którego skorzystaliśmy analizując (8), otrzymujemy

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= -k_B \int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{1}{k_B T} (F - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \\ &= -k_B \int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{1}{k_B T} (F - U) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \\ &= -k_B \int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \frac{1}{k_B T} (-TS) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \\ &= S \int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} = S, \end{aligned} \quad (23)$$

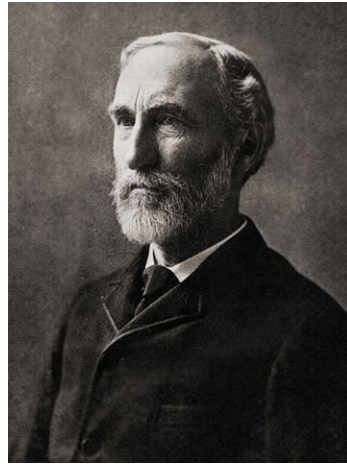
gdyż S nie zależy od zmiennych całkowania.

Otrzymaliśmy w ten sposób niesłychanie ważny wzór na **entropię Gibbsa**:

$$S = -k_B \int p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \ln p(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q}, \quad (24)$$

gdzie całkowanie rozciąga się na całą dostępną układowi przestrzeń fazową.

Uogólnienie wzorów (19), (24) na przypadek dyskretny jest oczywiste.



Josiah Willard Gibbs
1839–1903

Równoważność entropii w zespole mikrokanonicznym

Dla układów dyskretnych szczególnie łatwo jest pokazać pewną tożsamość. Przypuśćmy, że układ dyskretny może znajdować się w którymś z N stanów o energii E_i , $i = 1, \dots, N$. Wówczas wzór na entropię Gibbsa przyjmuje postać

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i, \quad (25)$$

gdzie

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_{j=1}^N \exp(-\beta E_j)}. \quad (26)$$

Tak jest w wypadku zespołu kanonicznego. Gdy jednak rozpatrujemy ze-

spół mikrokanoniczny, **wszystkie prawdopodobieństwa są równe:**

$$\forall i: p_i = \frac{1}{N}. \quad (27)$$

Wówczas

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \ln \left(\frac{1}{N} \right) = k_B \frac{\ln N}{N} \sum_{i=1}^N 1 \\ &= k_B \ln N, \end{aligned} \quad (28)$$

co jest niczym innym jak wzorem na entropię Boltzmann! **W rozkładzie mikrokanonicznym entropia Gibbsa i entropia Boltzmann są sobie ściśle równe.**

Gaz doskonały ☺

Hamiltonian klasycznego, jednoatomowego gazu doskonałego ma postać

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (29)$$

Obliczamy sumę statystyczną. Ponieważ cząstki nie oddziałują, ma ona, z dokładnością do współczynnika, postać iloczynu jednocząstkowych funkcji rozdziału:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2mk_B T}\right) d^3\mathbf{q}_1 \dots d^3\mathbf{q}_N d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\mathbf{p}_i^2}{2mk_B T}\right) d^3\mathbf{q}_1 \dots d^3\mathbf{q}_N d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} Z_1^N, \end{aligned} \quad (30)$$

gdzie

$$Z_1 = \int \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p}. \quad (31)$$

Całka po zmiennych przestrzennych, daje objętość: $\int d^3\mathbf{q} = V$. Całkę po pędach obliczamy we współrzędnych sferycznych:

$$\begin{aligned} Z_1 &= V \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d^3\mathbf{p} \\ &= 4\pi V \int_0^\infty dp p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) = 4\pi(2mk_B T)^{3/2} V \int_0^\infty dr r^2 e^{-r^2} \\ &= (2\pi mk_B T)^{3/2} V \end{aligned} \quad (32)$$

Ostatecznie

$$Z = \frac{\left((2\pi mk_B T)^{3/2}\right)^N V^N}{N! h^{3N}}, \quad (33)$$

więc w związku z (6)

$$-\frac{1}{k_B T} F = N \ln \left((2\pi mk_B T / h^2)^{3/2} V \right) - \ln N!. \quad (34)$$

Po skorzystaniu ze wzoru Stirlinga $\ln N! \simeq N \ln N - N$ i odpowiednim zinterpretowaniu stałych odtwarzamy wzór znany z jednego z poprzednich wykładów:

$$F = -Nk_B T \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right) + Nk_B T \ln N - Nk_B T. \quad (35)$$

Rozkład Maxwella

Wielkość

$$f(\mathbf{v}^2) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T}} \quad (36)$$

jest gęstością prawdopodobieństwa, że *kwadrat wektora prędkości* cząstki gazu doskonałego przybiera wartość \mathbf{v}^2 . Gdybyśmy chcieli znaleźć wyrażenie na to, że *wartość prędkości* ma wartość v , należy w (36) przejść do współrzędnych sferycznych i przecałkować po kątach. Dostajemy

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} . \quad (37)$$

Jest to [rozkład Maxwella](#), rozkład wartości prędkości cząsteczek jednoatomowego gazu doskonałego.

Najbardziej prawdopodobna prędkość, odpowiadająca maksimum rozkładu (37), wynosi

$$v_p = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad (38)$$

a prędkość średnia

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p. \quad (39)$$

Klasyczne oscylatory harmoniczne

Rozważmy “gaz” klasycznych, jedowymiarowych, identycznych, słabo oddziałujących oscylatorów harmonicznyc. Mogą one między sobą wymieniać energie, ale oddziałują *słabo*, tak że indywidualne hamiltoniany pozostają niezaburzone. Hamiltonian całości ma postać

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} k x_i^2 \right), \quad k > 0. \quad (40)$$

Postępując jak poprzednio, widzimy, że funkcja rozdziału ma postać

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (41a)$$

$$Z_1 = \frac{1}{h} \int_{\mathbb{R}^2} \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{kx^2}{2k_B T} \right) dx dp \quad (41b)$$

$$Z_1 = \frac{2k_B T}{h\omega} \int_{\mathbb{R}^2} \exp(-(\xi^2 + \eta^2)) d\xi d\eta, \quad (42)$$

gdzie $\omega = \sqrt{k/m}$ jest częstością oscylatora. Przechodząc do układu biegunowego dostajemy

$$Z_1 = \frac{2k_B T}{h\omega} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \underbrace{\int_0^{\infty} r e^{-r^2} dr}_{1/2}. \quad (43)$$

Ostatecznie

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^N, \quad (44)$$

gdzie $\hbar = h/(2\pi)$ ☺.

Energia swobodna “gazu” jednowymiarowych klasycznych oscylatorów harmoniczych wynosi

$$F = -Nk_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega} + Nk_B T \ln N - Nk_B T. \quad (45)$$

Dyskretne układy kwantowe

Są trzy układy kwantowe, których dyskretne stany własne można znaleźć w sposób jawny. Można rozpatrywać “gazy” (w sensie jak powyżej) słabo oddziałujących takich układów i próbować wyliczyć odpowiednie sumy statystyczne; jednocząstkowe sumy statystyczne obliczamy sumując po wszystkich stanach z uwzględnieniem degeneracji. Mając sumę statystyczną, można wyprowadzić klasyczną, w gruncie rzeczy, termodynamikę takich “gazów”. Układami tymi są:

- kwantowy jednowymiarowy oscylator harmoniczny, $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, $n = 0, 1, \dots$
- kwantowy rotator sztywny, $E_l = \frac{\hbar^2}{I}l(l + 1)$, $l = 0, 1, \dots$. I jest momentem bezwładności. Funkcjami własnymi są harmoniki sferyczne, a każdy stan o takiej samej energii jest $(l + 1)$ -krotnie zdegenerowany.

- atom wodoru, $E_n = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}$, $n = 1, 2, \dots$. Każdy stan o takiej samej energii jest n^2 -krotnie zdegenerowany. Współczynnik w wyrażeniu na energię nosi nazwę stałej Rydberga, $Ry \simeq 13.606 \text{ eV}$.

Zarysowany powyżej program daje się zrealizować dla “gazu” oscylatorów harmonicznycch i “gazu” sztywnych rotatorów. (Zachęcam do wykonania odpowiednich obliczeń.) Dla atomu wodoru *jest problem*.

Przy obliczaniu jednocząstkowej funkcji rozdziału dla kwantowego atomu wodoru napotykamy wyrażenie

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{hyd}} &= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \left(-\frac{Ry}{n^2}\right)\right) \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \exp\left(\frac{Ry}{k_B T} \cdot \frac{1}{n^2}\right) > \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \rightarrow \infty
 \end{aligned} \tag{46}$$

Jak widzimy, suma statystyczna dla nierelatywistycznego, kwantowego atomu wodoru **jest rozbieżna**. Kwantowy atom wodoru jest **w stanie nie-termicznym**. Można temu próbować zaradzić na trzy sposoby:

- Zamykając atom wodoru w skończonym “pudełku”. Ogranicza to fizyczne dopuszczalne rozmiary atomu i suma w (46) staje się skończona.
- Przy użyciu *entropii nieekstensywnych* — patrz tutaj.
- Rozpatrując atom wodoru wraz z ciągłym widmem stanów dysocjacyjnych i z polem promieniowania, co jest **bardzo** skomplikowane.

Wykracza to jednak poza zakres tego wykładu.

Prawdziwe gazy kwantowe wymagają specjalnego potraktowania — zrobimy to w następnym wykładzie.

Wielki zespół kanoniczny

Rozważamy teraz sytuację, w której układ może z otoczeniem wymieniać nie tylko ciepło, ale także materię (cząstki), pozostając przy tym w równowadze. Rozpatrujemy “kolekcję” zespołów kanonicznych, w którym układ i otoczenie mają inne liczby cząstek, sumujące się jednak do tej samej całkowitej liczby cząstek N , oraz inne energie, sumujące się do tej samej energii całkowitej. Postępując podobnie, jak przy konstruowaniu rozkładu kanonicznego, dochodzimy do wniosku, że dla każdego elementu tej kolekcji gęstość stanu układu (przy ustalonej liczbie cząstek w układzie, N_1) wynosi

$$\varrho(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1, N_1) = \frac{Z_{N_2}(V_2, T)}{Z_N(V, T)} \frac{e^{-\beta H(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1, N_1)}}{N_1! h^{3N_1}} \quad (47)$$

Sumy statystyczne w powyższym wyrażeniu wyrażamy przez odpowiednie energie swobodne

$$\frac{Z_{N_2}}{Z_N} = e^{-\beta[F(N-N_1, V-V_1, T) - F(N, V, T)]} \quad (48)$$

Ponieważ $N \gg N_1$, $V \gg V_1$,

$$F(N - N_1, V - V_1, T) - F(N, V, T) \simeq -N_1\mu + PV_1 \quad (49)$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$\varrho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, N) = \frac{e^{\beta N\mu}}{N! h^{3N}} e^{-\beta PV - \beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}. \quad (50)$$

Każdy element rozważanej “kolekcji” jest opisywany rozkładem kanonicznym, a każdy element ma taką samą temperaturę, ciśnienie i potencjał chemiczny, jak inne elementy.

Zdefiniujemy **wielką sumę statystyczną**

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T), \quad z = e^{\beta\mu}. \quad (51)$$

Całkując obie strony (50) po p, q przy ustalonym N , a następnie sumując po wszystkich N , otrzymujemy

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln \Xi(z, V, T) \quad (52)$$

Termodynamikę otrzymujemy z

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, V, T), \quad (53a)$$

$$F = Nk_B T \ln z - k_B T \ln \Xi(z, V, T). \quad (53b)$$

W powyższych równaniach “ N ” oznacza *średnią* liczbę cząstek.

Fluktuacje liczby cząstek w wielkim zespole kanonicznym

Prawdopodobieństwo, że układ w wielkim zespole kanonicznym ma N' cząstek wynosi

$$W(N') = z^{N'} Z_{N'}(V, T) \quad (54)$$

Spodziewamy się, że fluktuacje liczby cząstek *powinny* być małe. Aby tak mogło być, musi istnieć taka liczba cząstek N , że $W(N')$ ma w niej ostre maksimum. Policzmy więc pochodną $\partial W / \partial N'$:

$$\left. \frac{\partial W}{\partial N'} \right|_{N'=N} = W(N) \left[\beta\mu - \beta \left. \frac{\partial F}{\partial N'} \right|_{N'=N} \right]. \quad (55)$$

Aby $W(N')$ miało maksimum w N , pochodna musi zniknąć, co oznacza, że pierwsza pochodna energii swobodnej musi być równa potencjałowi che-

micznemu (układ ma taki sam potencjał chemiczny, jak otoczenie).

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N'} \right|_{N'=N} = \mu \quad (56a)$$

$$\gamma = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial N'^2} \right|_{N'=N} > 0 \quad (56b)$$

Drugi z tych warunków wynika z żądania istnienia maksimum.

Korzystając z ekstensywności energii swobodnej, po wykonaniu elementarnych przekształceń widać, że

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial N'^2} \right|_{N'=N} = -\frac{v^2}{N} \frac{\partial P(v)}{\partial v}, \quad (57)$$

gdzie $v = V/N$ jest objętością właściwą obliczaną w maksimum W . Aby maksimum mogło istnieć, $\partial P/\partial v < 0$, co jest spełnione dla zdecydowanej większości substancji.

Rozwińmy teraz $W(N')$ wokół maksimum. Ponieważ maksimum ma być wąskie, ograniczamy się do rozwinięcia do drugiego rzędu:

$$W(N') \simeq W(N) \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \gamma (N' - N)^2 \right]. \quad (58)$$

Jest to rozkład gaussowski o szerokości

$$\Delta N = \sqrt{\frac{2k_B T N}{v^2 (-\partial P / \partial v)}}. \quad (59)$$

$\Delta N / N \rightarrow 0$ w granicy $N \rightarrow \infty$.

Uwaga: Powyższa analiza załamuje się, jeśli $\partial P / \partial v = 0$. Odpowiada to przejściu fazowemu pierwszego rodzaju. W tym wypadku fluktuacje liczby cząsteczek mogą być duże, bowiem układ składa się z dwu (lub więcej) *różnych* faz, o *różnych* gęstościach liczby cząstek. Szczegółowa analiza, którą tu pomijamy, pokazuje, że ciśnienie obliczone w zespole kanonicznym jest równe ciśnieniu obliczonemu w wielkim zespole kanonicznym, jeśli

tylko $\partial P/\partial v \leq 0$. Gdyby okazało się, że $\partial P/\partial v > 0$, “fizyczne” ciśnienie można znaleźć za pomocą konstrukcji Maxwella.

Dla *bardzo egzotycznych* substancji, dla których trwale $\partial P/\partial v > 0$ — na przykład dla (hipotetycznej) ciemnej energii — przedstawiona tu analiza nie ma sensu.

Zespół izotermiczno-izobaryczny

Na zakończenie rozpatrzmy układ, który może ze swoim otoczeniem wymieniać nie tylko energię w formie ciepła, ale także poprzez pracę objętościową. Skoro tak, to znaczy, że może się zmieniać objętość takiego układu. Postępujemy więc podobnie jak przy konstrukcji wielkiego zespołu kanonicznego: Obliczamy sumę statystyczną przy ustalonej objętości, po czym sumujemy (całkujemy) po wszystkich możliwych objętościach, wając je czynnikiem Boltzmannowskim wynikającym z wymaganej pracy objętościowej, tak jak w wielkim zespole kanonicznym wazyliśmy czynnikiem wynikającym z pracy potrzebnej do dodania cząstek do układu. Otrzymujemy

$$\Delta = \beta P \int Z(T, V, N) e^{-\beta P V} dV \quad (60a)$$

$$\Delta = \exp(-\beta G(T, P, N)) \quad (60b)$$

gdzie G jest energią swobodną Gibbsa (entalpią swobodną). Podobnie jak w poprzednich przypadkach, fluktuacje objętości zanikają w granicy termodynamicznej i *prawie wszystkie* układy mają taką samą objętość.

O ile zespół kanoniczny opisuje układy w kontakcie z termostatem, czyli układem wymuszającym określoną temperaturę (a więc fluktuacje temperatury są małe), zespół izotermiczno-izobaryczny opisuje układy, których otoczenie wymusza stałą temperaturę *oraz* działa na nie stałym ciśnieniem.

Gdyby układ mógł wykonywać pracę nieobjętościową, można oczywiście skonstruować odpowiednik zespołu izotermiczno-izobarycznego dla tego rodzaju pracy.

Podsumowanie

Zespoły statystyczne opisują układy termodynamiczne **w równowadze**, przy czym

- **zespół mikrokanoniczny** — układ ściśle odizolowany od otoczenia, ustalona wartość energii, ustalona liczba cząstek; równe prawdopodobieństwa a priori
- **zespół kanoniczny** — układ może wymieniać z otoczeniem energię, ustalona temperatura i liczba cząstek, w granicy termodynamicznej fluktuacje energii są małe; statystyka Boltzmannowska
- **wielki zespół kanoniczny** — układ może wymieniać z otoczeniem energię i materię, ustalona temperatura, w granicy termodynamicznej fluktuacje energii i liczby cząstek są małe; kolekcja statystyk Boltzmannowskich

- **zespół izotermiczno-izobaryczny** — układ może wymieniać z otoczeniem energię w postaci ciepła i pracy; dla pracy objętościowej ustalona jest temperatura i ciśnienie; w granicy termodynamicznej fluktuacje energii i objętości są małe; kolekcja statystyk Boltzmannowskich.