

Wykład

11

Rozkłady:
Kanoniczny,
Wielki Kanoniczny,
Izobaryczno-Izotermiczny

Rozkład Mikrokanoniczny (przypomnienie)

$$S = k_B \ln(\Omega(E, V, \{x_i\}, \{N_j\}))$$

Z fenomenologii:

$$S = S(U, V, \{x_i\}, \{N_j\})$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{x_i}{T} dx_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j$$

Niestety, rachunki przy użyciu rozkładu mikrokanonicznego (wyznaczenie $\Omega(E, V, \{x_i\}, \{N_j\})$) nie są łatwe. Wprowadzimy teraz inne rozkłady, przy pomocy których rachunki są znacznie prostsze.

Rozkład kanoniczny

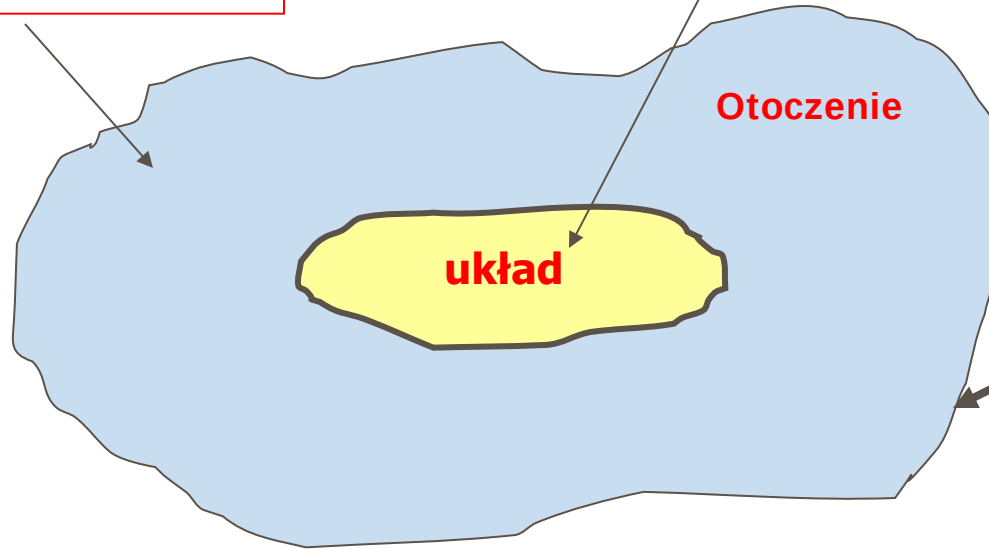
Formalizm mikrokanoniczny (R.M.) jest prosty koncepcyjnie, lecz rachunki są możliwe do przeprowadzenia jedynie w kilku bardzo wyidealizowanych przypadkach. Zatem wyjście poza rozkład mikrokanoniczny jest koniecznością. Ale jak to zrealizować? Zauważmy, że źródłem trudności w posługiwaniu się R.M. jest konieczność kombinatorycznego wyznaczania liczby sposobów redystrybucji danej ustalonej energii pomiędzy podukłady. **Naturalnym, narzucającym się rozwiązaniem jest usunięcie ograniczenia na to, żeby układ był izolowany.**



**$E(i)$: i -zbiór liczb kwantowych charakteryzujący
mikrostan układu**

Otoczenie- termostat

Układ może wymieniać energię z otoczeniem



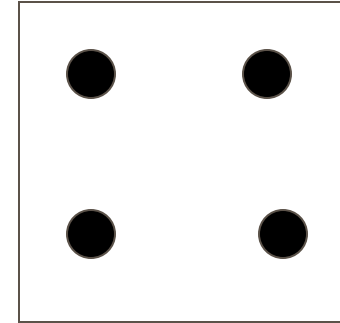
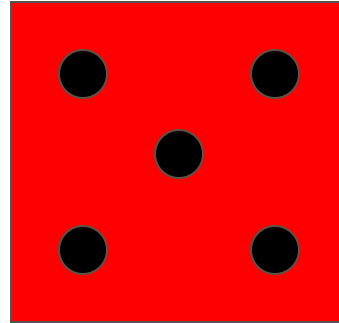
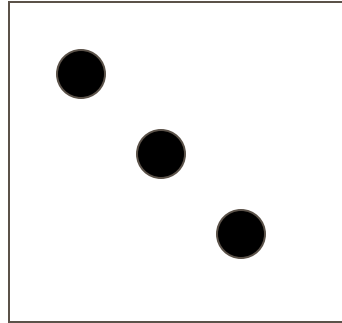
izolacja
adiabatyczna:
 $DQ = 0$ $E_c = \text{const}$

Termostat (otoczenie) ma - z definicji- nieskończenie więcej stopni swobody niż układ

Policzymy prawdopodobieństwo $P(i)$ tego, że układ znajduje się w mikro stanie o energii $E(i)$.

Zanim przystąpimy do rachunków posłużymy się przykładem:

E(i)



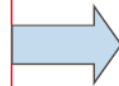
$$= 12 \quad (E_C)$$

Białe kostki: termostat

Czerwona kostka: układ

Wynik na kostce czerwonej monitorujemy jedynie wtedy gdy suma wszystkich oczek = 12. 12 reprezentuje tutaj stałość energii $U+O$. Pytamy o częstość wystąpienia 1,2,3,4,5,6 na k. cz.

$$\begin{array}{ll} P(1) = \frac{2}{25} & \dots \quad P(5) = \frac{6}{25} \\ P(2) = \frac{3}{25} & \dots \quad P(6) = \frac{5}{25} \end{array}$$



$$P(i) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i))}{\Omega_{O+U}(E_C)}$$

$$P(i) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i))}{\Omega_{O+U}(E_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}}$$

Wzór wynika z częstościowej def. prawdopodobieństwa i z założenia równego, a priori prawdopodobieństwa wszystkich mikrostanów $U + O$ (założenie molekularnego chaosu).

Założmy obecnie, że w równowadze średnia energia układu wynosi $U (\equiv E)$, a otoczenia $E_C - U$. Przy tym podpodziale

$$S_{O+U}(E_C) = S_O(E_C - U) + S_U(U) \quad (\text{patrz poprzednie rozważania})$$

Podobnie,

$$\begin{aligned} S_O(E_C - E(i)) &= S_O(E_C - U + U - E(i)) = (\text{rozwijamy wokół położenia równowagi}) \\ &= S_O(E_C - U) + \left. \frac{\partial S_O}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_C-U} (U - E(i)) + \dots \end{aligned}$$

UWAGA: opuszczone wyrazy znikają w granicy termodynamicznej, wziętej po $M \rightarrow \infty$ -cząstkach otoczenia; Termostat ma nieskończenie więcej stopni swobody niż układ- z definicji:-

$$P(i) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i))}{\Omega_{O+U}(E_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}}$$

$$S_{O+U}(E_C) = S_O(E_C - U) + S_U(U)$$

$$\begin{aligned} S_O(E_C - E(i)) &= S_O(E_C - U) + \left. \frac{\partial S_O}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_C-U} (U - E(i)) \\ &= S_O(E_C - U) + \frac{U - E(i)}{T_O} \end{aligned}$$

$$\frac{U - E(i)}{T_O} - S_U(U)$$

(wyrażenie pod eksponentą)

Stąd

$$P(i) = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}} = e^{\frac{U - T_O S_U(U)}{k_B T_O}} \times e^{-\frac{E(i)}{k_B T_O}}$$

(') ślad po termostacie pozostał jedynie jako T_O
(+ warunki termalizacji)

(") czynnik $\frac{1}{k_B T_O}$ występuje tak często, że pomija się 'O'

oraz oznacza $\frac{1}{k_B T_O}$ przez β :

$$\frac{1}{k_B T_O} \equiv \frac{1}{k_B T} \equiv \beta$$

$$U - T_O S_U(U) = F \quad (\text{równowagowy potencjał Helmholtza układu})$$

$$P(i) = e^{\beta F} e^{-\beta E(i)}$$



(pełni rolę niezależnej od stanu układu
stałej normalizacyjnej rozkładu)

$$\sum_{\{i\}} P(i) = 1 = e^{\beta F} \underbrace{\sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)}}_Z$$

F-cja rozdziału rozkładu kanonicznego

stąd dalej

$$e^{\beta F} Z = 1 \Rightarrow \boxed{F = -\beta^{-1} \ln Z} \quad P(i) = Z^{-1} e^{-\beta E(i)}$$

$$F = -\beta^{-1} \ln Z$$

$$P(i) = Z^{-1} e^{-\beta E(i)}$$

Średnia energia U dana jest przez:

$$U = \sum_{\{i\}} E(i) P(i) = \sum_{\{i\}} E(i) Z^{-1} e^{-\beta E(i)}$$

$$= Z^{-1} \sum_{\{i\}} E(i) e^{-\beta E(i)} = Z^{-1} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)} \right)$$

$$= Z^{-1} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z] = F - T (\partial F / \partial T)$$

$$= (F + TS) \quad (\text{co bardzo dobrze znamy})$$

Rozkład kanoniczny (podsumowanie):

$$P(i) = Z^{-1} e^{-\beta E(i)}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)}$$

$$F = U - TS = -\beta^{-1} \ln Z$$

+ warunki termalizacji

Model dwustanowy liczony rozkładem kanonicznym

$$\text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} + E_0 \quad (N_+ - \text{cząstek})$$

$$\text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} - E_0 \quad (N_- - \text{cząstek})$$

$E = E_0 s$, gdzie $s = \pm 1$; s : stopień swobody parametry –
–zujący stan pojedynczej cząstki

$$\{i\} = \{s_1, s_2, \dots, s_N\} \quad s_\alpha = \pm 1$$

$$E(i) \equiv E(s_1, s_2, \dots, s_N) = E_0 \sum_{\alpha=1, \dots, N} s_\alpha$$

$$\sum_{\{i\}} = \sum_{\{s_1 = \pm 1\}} \sum_{\{s_2 = \pm 1\}} \dots \sum_{\{s_N = \pm 1\}} = \sum_S$$

$$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)}$$

$$\mathbf{Z} = \sum_{\{i\}} e^{-\beta \mathbf{E}(i)}$$

$$\mathbf{E}(i) \equiv \mathbf{E}(s_1, s_2, \dots, s_N) = E_0 \sum_{\alpha=1, \dots, N} s_\alpha$$

stąd

$$\mathbf{Z} = \sum_{\{s_1 = \pm 1\}} \sum_{\{s_2 = \pm 1\}} \dots \sum_{\{s_N = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 (s_1 + s_2 + \dots + s_N)}$$

$$= \left(\sum_{\{s_1 = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_1} \right) \left(\sum_{\{s_2 = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_2} \right) \dots \left(\sum_{\{s_N = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_N} \right)$$

$$= \mathbf{Z}_1^N \quad \text{gdzie} \quad \mathbf{Z}_1 = \sum_{\{s_1 = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_1} = e^{-\beta E_0} + e^{\beta E_0}$$

Zatem

$$Z = [2 \cosh(\beta E_0)]^N$$

i mamy

$$F = -k_B T N \ln [2 \cosh(\beta E_0)]$$

$$U = -Z^{-1} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -N E_0 \tanh(\beta E_0) \quad \text{itd.}$$

- Otrzymaliśmy wzory identyczne z ‘mikrokanonicznymi’ – poza ujemną temperaturą- bowiem tutaj T jest temperaturą otoczenia;
- Musimy dołączyć warunek termalizacji- w przeciwnym razie nie mamy równowagi;
- Rachunek jest trywialny

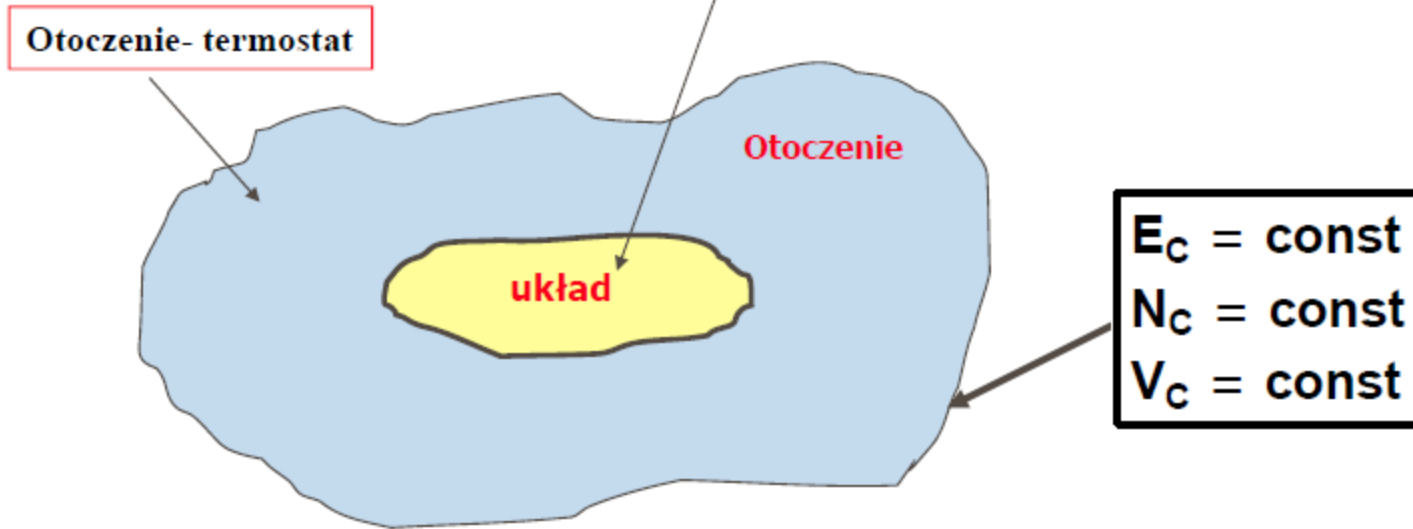
Mechanika statystyczna małych układów: zespoły

$$P(i) = Z^{-1} e^{-\beta E(i)}$$

$$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)}$$

- W odróżnieniu od fenomenologii rozkład kanoniczny można stosować do małego (niekoniecznie makroskopowego) układu pod warunkiem, że jest on w kontakcie diatermicznym z termostatem. Możemy sobie wyobrazić wiele identycznych replik danego układu. ‘Zespół’ replik stanowi układ termodynamiczny do którego stosuje się fizyka statystyczna.

Wielki rozkład kanoniczny



$$P(i, N) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i, N))}{\Omega_{O+U}(E_C, N_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

$$P(i, N) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i, N))}{\Omega_{O+U}(E_C, N_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

ZalóŜmy, Ŝe w równowadze U+O:

energia układu:	U
energia otoczenia:	$E_C - U$
liczba cząstek w ukl.	N_U
liczba cząstek w otoczeniu:	$N_C - N_U$

$$S_{O+U}(E_C, N_C) = S_O(E_C - U, N_C - N_U) + S_U(U, N_U)$$

Jak poprzednio, rozwijamy entropię otoczenia wokół stanu równowagi:

$$S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) = S_O(E_C - U + U - E(i, N), N_C - N_U + N_U - N)$$

$$e^{\frac{S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

$$S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) = S_O(E_C - U + U - E(i, N), N_C - N_U + N_U - N)$$

$$S_{O+U}(E_C, N_C) = S_O(E_C - U, N_C - N_U) + S_U(U, N_U)$$

$$S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) = S_O(E_C - U, N_C - N_U) +$$

$$\frac{1}{T_O} \left[+ \frac{\partial S_O}{\partial \epsilon} \bigg|_{\substack{\epsilon = E_C - U, \\ \eta = N_C - N_U}} (U - E(i, N)) \right]$$

$$- \frac{\mu_O}{T_O} \left[+ \frac{\partial S_O}{\partial \eta} \bigg|_{\substack{\epsilon = E_C - U, \\ \eta = N_C - N_U}} (N_U - N) + \dots \right]$$

$$(M \rightarrow \infty) = S_O(E_C - U, N_C - N_U) + \frac{U - E(i, N)}{T_O} - \frac{\mu_O}{T_O} (N_U - N)$$

M: liczba stopni swobody otoczenia

$$P(i, N) = e^{\frac{S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

$$S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C) =$$

$$\frac{U - E(i, N)}{T_O} - \frac{\mu_O}{T_O}(N_U - N) - S_U(U, N_U)$$

i wstawiając do wyjściowego rozkładu otrzymamy:

$$P(i, N) = e^{\frac{U - T_O S_U(U) - \mu_O N_U}{k_B T_O}} \times e^{-\frac{E(i, N) - \mu_O N}{k_B T_O}} = Z^{-1} e^{-\frac{E(i, N) - \mu_O N}{k_B T_O}}$$

$$U - T_O S_U(U) - \mu_O N_U = F - G = \Xi = -p_O V_U$$

(ponieważ wielkości określone są w równowadze – opuszczamy indeks 'O')

$$P(i, N) = e^{\frac{U - T_0 S_U(U) - \mu_0 N_U}{k_B T_0}} \times e^{-\frac{E(i, N) - \mu_0 N}{k_B T_0}} = Z^{-1} e^{-\frac{E(i, N) - \mu_0 N}{k_B T_0}}$$

$$U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U = F - G = \Xi = -p_0 V_U$$

(ponieważ wielkości określone są w równowadze – opuszczamy indeks 'O')

Rozkład wielki kanoniczny:

$$P(i, N) = e^{-\beta p V} e^{-\beta [E(i, N) - \mu N]} = Z^{-1} e^{-\beta [E(i, N) - \mu N]}$$

$$Z = \sum_{\{i, N\}} e^{-\beta [E(i, N) - \mu N]} = \sum_{\{N\}} e^{\beta \mu N} \underbrace{\sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i, N)}}_{Z(N, V, T)}$$

$$\Xi = -pV = -\beta^{-1} \ln Z$$

+ warunki termalizacji

Dyskretna transformata Laplace (wzgl. N)
funkcji rozdziału $Z(N, V, T)$ wyliczonej
dla rozkładu kanonicznego

Rozkład izobaryczno-izotermiczny

Dopuszczamy zmianę objętości ($N=\text{const}$)

Rozkład izobaryczno – izotermiczny:

$$\begin{aligned} P(i, V) &= e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) + p_0 V_U]} e^{-\beta[E(i, V) + p_0 V]} = e^{\beta G} e^{-\beta[E(i, V) + pV]} \\ &= Z^{-1} e^{-\beta[E(i, V) + pV]} \end{aligned}$$

$$Z = \int dV \sum_{\{i\}} e^{-\beta[E(i, N) + pV]} = \int dV e^{-\beta pV} \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i, V)} \longrightarrow$$

Transformata Laplace'a wzgl. objętości
funkcji rozdziału $Z(N, V, T)$ wyliczonej
dla rozkładu kanonicznego

$$G = -\beta^{-1} \ln Z$$

(wyprowadzić)

+ warunki termalizacji

Czy można wyeliminować wszystkie ograniczenia i pozwolić na: wymianę energii, wymianę cząstek i fluktuację objętości?

Odpowiedź: Taka procedura nie prowadzi do nowego rozkładu bowiem T, μ oraz p nie są niezależne !

$$P(i, N) = e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U]} e^{-\beta[E(i, V) - \mu_0 N]} \longrightarrow \text{wielki rozkł. kan.}$$

$$P(i, V) = e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) + p_0 V_U]} e^{-\beta[E(i, V) + p_0 V]} \longrightarrow \text{rozkł. Izobaryczno-izotermiczny}$$



rozkład łączący oba
powyższe musiałby
mieć postać

$$P(i, N, V) = e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U + p_0 V_U]} e^{-\beta[E(i, N, V) - \mu_0 N + p_0 V]}$$



ale $U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U + p_0 V_U = 0$

$$P(i, N, V) = e^{-\beta[E(i, N, V) - \mu_0 N + p_0 V]}$$

$$\int dV \sum_N \sum_{\{i\}} e^{-\beta[E(i, N, V) - \mu_0 N + p_0 V]} = 1$$

(odpowiednik relacji Gibbsa – Duhema)

Niektóre, ogólne własności rozkładów:

- **Wszystkie rozkłady dają identyczne wyniki w granicy termodynamicznej; (podobnie jak w termodynamice, liczymy przy pomocy rozkładu, który jest najwygodniejszy).**
- **Różnice występują jedynie dla małych układów.**
- **Transformacje Legendre'a (fenomenologia) $\leftrightarrow$ transformacje Laplace'a (fizyka statystyczna).**
- **$\ln(Z)$ posiada granicę termodynamiczną dla oddz. krótkoza-sięgowych: $V(r) \sim r^{-d}$ (d : wymiar przestrzeni)**

Na zakończenie: związek między rozkładem kanonicznym i mikrokanonicznym

$$\Omega \equiv \Omega(\mathbf{E}, V, N) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{\substack{\{i\} \\ \mathbf{E}(i) = \mathbf{E}}} 1 = \sum_{\{i\}} \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}(i))$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{i\}} e^{-\beta \mathbf{E}(i)} = \sum_{\{i\}} \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}(i)) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E} \\ &= \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \left(\sum_{\{i\}} \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}(i)) \right) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E} = \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \Omega(\mathbf{E}, N, V) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E} \end{aligned}$$

$$Z(T, V, N) = \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \Omega(\mathbf{E}, N, V) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E}$$

(tr. Laplace'a rozkładu mikro)

(Sprawdzić dla modelu dwustanowego)

$\longrightarrow$ Rozkład kanoniczny: transformata Laplace'a $\Omega(\mathbf{E}, N, V)$ wyliczonej dla rozkładu mikro-kanonicznego

**przykład: klasyczny
gaz doskonały**

$$\mathbf{E} \equiv \mathbf{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} \quad \vec{p}_j \equiv (p_{x,j}, p_{y,j}, p_{z,j})$$

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 \vec{p}_1 \dots \int d^3 \vec{p}_N \int d^3 \vec{r}_1 \dots \int d^3 \vec{r}_N e^{-\beta H} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{p_1^2}{2mk_B T}} d^3 \vec{p}_1 \dots \int e^{-\frac{p_N^2}{2mk_B T}} d^3 \vec{p}_N \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N = \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi)^{3N/2}}{\lambda^{3N}} \end{aligned}$$

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

(1) Energia swobodna:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -k_B T \left(N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} - \ln N! \right) \\ &\simeq -k_B T \left(N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} - N \ln N + N \right) \\ &= -k_B T N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + 1 \right) \end{aligned}$$

(2) równanie stanu:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow pV = N k_B T$$

$$F \simeq -k_B T N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + 1 \right)$$

(3) entropia:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + 1 + \frac{3}{2} \right)$$

(4) energia wewnętrzna:

$$U = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T \quad \left(\equiv \frac{3}{2} pV \right) \quad (U \text{ nie zależy od } V)$$

$$(5) \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

(niezgodne z III zasadą t.
-nieuwzględnienie efektów
kwantowych)

Uzyskaliśmy wyniki identyczne jak w przypadku rozkładu mikrokanonicznego.

•Uwaga: powyższy wynik trzeba uzupełnić o mechanizm termalizacji:

(a) albo jako granicę w której znikają (są zaniedbywalne przyczynki od oddziaływań pomiędzy cząstkami, ze względu na duże rozrzedzenie gazu - zgodnie z doświadczeniem;

(b) albo poprzez termalizację na ściankach naczynia.

Ćwiczenie: przeliczyć klasyczny gaz doskonały oraz klasyczne nieoddziaływujące oscylatory wszystkimi poznanymi rozkładami. Porównać wyniki.