Wykład 6

•) zespół kanoniczny

6. Zespół kanoniczny

6.1. Sformułowanie i wyprowadzenie

Zespół mikrokanoniczny : układ o dokładnej energii, objętości i liczbie cząstek

Często, badany układ poprzez kontakt termiczny z termostatem ma ustaloną temperaturę, a energia może się zmieniać.

$\Rightarrow$ zmienne (T, V, N) – zespół kanoniczny

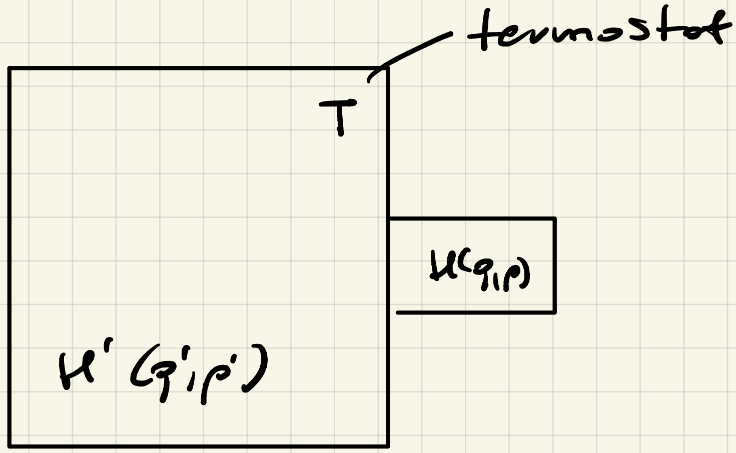
Df W zespole kanonicznym Gibbsa, gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w stanie (q, p) przy zadanych warunkach makroskopowych (T, V, N) wyraża się wzorem

$$\rho_{kan}(q,p) = \frac{\exp(-\beta H(q,p))}{Q(T,V,N)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad Q(T,V,N) = \int \exp(-\beta H(q,p))\, d\Gamma$$

$Q(T,V,N)$ – kanoniczna suma statystyczna.

Wyprowadzenie



$$\tilde{H} = H(q,p) + H'(q',p') + \underbrace{\delta H(q,p,q',p')}_{\text{oddziaływanie, słabe! (zaniedbanie)}}$$

Korzystając z postulatu równych prawdopodobieństw a priori:

$$\tilde{\rho}(q,p,q',p') = \begin{cases} \dfrac{1}{\tilde{\Omega}(\tilde{E})} & \tilde{E} \le \tilde{H} \le \tilde{E} + \Delta\tilde{E} \\ 0 & \text{w p.p.} \end{cases}$$

Interesuje nas rozkład brzegowy dla (q,p):

$$\rho(q,p) = \int \tilde{\rho}(q,p,q',p')\, d\Gamma' = \int\limits_{\tilde{E} - H(q,p) \le H'(q',p') \le \tilde{E} + \Delta\tilde{E} - H(q,p)} \frac{1}{\tilde{\Omega}(\tilde{E})}\, d\Gamma'$$

$$= \frac{\Omega'(\tilde{E} - H(q,p))}{\tilde{\Omega}(\tilde{E})} \underset{\tilde{\Omega} = \exp(\tilde{S}/k_B)}{=} \exp\left(\frac{S'(\tilde{E} - H(q,p)) - \tilde{S}(\tilde{E})}{k_B} \right)$$

Robimy następujące przybliżenie: (wzór Taylora)

$$S'(\tilde{E} - H(q,p)) \approx S'(\tilde{E}) - H(q,p) \underbrace{\frac{\partial S'(\tilde{E})}{\partial \tilde{E}}}_{= \frac{1}{T}} + O(H^2)$$

wtedy:

$$\rho(q,p) = \exp\left[\frac{S'(\tilde{E}) - \frac{1}{T}H(q,p) - \tilde{S}(\tilde{E})}{k_B}\right]$$

$$= \text{const} \cdot \exp(-\beta H(q,p)) = \frac{\exp(-\beta H(q,p))}{Q(T,V,N)}$$

6.2. Tożsamości

Przyjmując, że $U = \langle H \rangle$, to mamy

$$U = \langle H \rangle = Q^{-1} \int H(q,p)\, e^{-\beta H(q,p)}\, d\Gamma =$$

$$= \frac{-1}{Q}\frac{\partial}{\partial\beta}\int e^{-\beta H(q,p)}\, d\Gamma = \frac{-\frac{\partial Q}{\partial\beta}}{Q} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q(T,V,N)$$

Przepisując dostajemy:

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial\beta} = \left\{\left\{ \beta = \frac{1}{k_B T} \quad T = \frac{1}{k_B\beta} \quad \frac{\partial T}{\partial\beta} = \frac{-1}{k_B}\frac{1}{\beta^2} = -k_B T^2 \right\}\right\}$$

$$= -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\Rightarrow \quad U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln Q(T,V,N)$$

Entropia

przypomnijmy $\quad S = -k_B \langle \ln \rho(q,p) \rangle$

$$\Rightarrow S = -k_B \int \left[-\beta H(q,p) - \ln Q(T,V,N) \right] \rho(q,p)\, d\Gamma$$

$$= \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_B \ln Q(T,V,N) = \frac{U}{T} + k_B \ln Q(T,V,N)$$

$$\Leftrightarrow \quad U(T,V,N) - TS(T,V,N) = -k_B \ln Q(T,V,N)$$

energia swobodna Helmholtza

$$\boxed{F(T,V,N) = -k_B T \ln Q(T,V,N)}$$

odpowiednik $S = k_B \ln \Omega$ w mikrokan.

6.3 Fluktuacje energii

Wariancja: $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$

Liczymy:

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\int H^2 e^{-\beta H} d\Gamma}{\int e^{-\beta H} d\Gamma}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\int H e^{-\beta H}}{\int e^{-\beta H}} = \frac{\left(-\int H^2 e^{-\beta H}\right) Q - \left(\int H e^{-\beta H}\right)\left(-\int H e^{-\beta H}\right)}{\left(\int e^{-\beta H}\right)^2}$$

$$= -\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2$$

$$\Rightarrow \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} =$$

$$= k_B T^2 C_V = N k_B T^2 c_V$$

w szczególności: $\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2} \sim \sqrt{N}$

To zaś oznacza, że:

$$\frac{\sqrt{\langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2}}{\langle H\rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Wniosek:

W granicy termodynamicznej ($N \to \infty$) względne fluktuacje energii znikają, sytuacja upodabnia się do opisywanej przez mikrokanoniczny.

6.4. Konfiguracyjna suma statystyczna

Typowy Hamiltonian:

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i<j} \phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$$

wtedy:

$$Q(T,V,N) = \underbrace{\int \exp\left(-\beta \sum \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}\right)} \exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i\neq j} \Phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\right) \frac{d\vec{q}\, d\vec{p}}{h^{3N} N!}$$

$\Rightarrow$ całka po $d\vec{p}$ daje

$$\frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \int e^{-\beta \vec{p}_i^{\,2}/2m}\, d\vec{p}_i = \frac{1}{\lambda^{3N}}, \qquad \boxed{\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}}$$

długość termiczna fali de Broglie'a

$$Z(T,V,N) := \int \exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i\neq j} \phi(\vec{q}_i - \vec{q}_j)\right) \prod_{i=1}^{N} \frac{d\vec{q}_i}{N!}$$

konfiguracyjna suma statystyczna

$$Q(T,V,N) = \frac{Z(T,V,N)}{\lambda^3}$$

6.5. Przykłady

Gaz doskonały w zespole kanonicznym.
↳ w obj. V

$$\rho(q,p) = \frac{1}{Q} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}\right] \cdot \begin{cases} 1 & \vec{q}_i \in V \\ 0 & \text{w p.p.} \end{cases}$$

Liczymy $Q(T,V,N)$. Zauważmy, że całki po pędach są takie same jak te obliczone powyżej i dają λ.
Całka po $d\vec{q}_i$ daje $\frac{V^N}{N!}$. Zatem

$$Q(T,V,N) = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}}$$

Energia swobodna:

$$F = -k_BT \ln Q(T,V,N) = -Nk_BT \ln V + k_BT\,(N\ln N - N)$$
$$-3Nk_BT \ln\lambda = -Nk_BT\left[\ln\frac{Ve}{N} + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right]$$

Własności termodynamiczne:

$$dF = -S\,dT + p\,dV + \mu\,dN$$

Np.

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -Nk_B\left[\ln\frac{Ve}{N} + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right]$$
$$-Nk_BT\,\frac{3}{2T} = \frac{F-U}{T}$$

Stąd otrzymujemy od razu:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \implies$$ zasada ekwipartycji energii: $\frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T$

Ciśnienie:

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

$\blacksquare$