Wykład 7.

o) Zespół wielki kanoniczny

7. Zespół wielki kanoniczny

⟶ dopuszczamy zmienność liczby cząstek w układzie

Stan makroskopowy określają T, V, μ

7.1. Sformułowanie i wyprowadzenie

$$\rho_N(q,p) = \frac{\exp\left(-\beta\left(H_N(q,p) - \mu N\right)\right)}{\Xi(T,V,\mu)}$$

$\Xi(T,V,\mu)$ – wielka suma statystyczna

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N(q,p)\, d\Gamma_N = 1$$

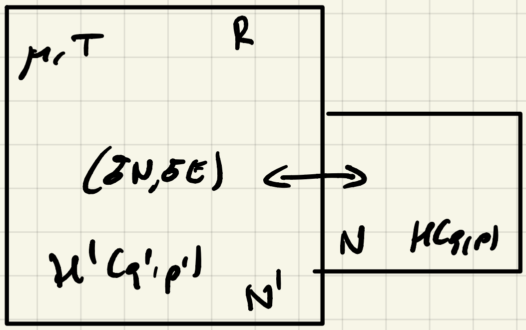
$\rho_N(q,p)$ – prawdopodobieństwo znalezienia układu w stanie o N cząstkach w punkcie (q,p) przestrzeni fazowej N-cząstkowej.

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \underbrace{\int d\Gamma_N\, e^{-\beta H_N(q,p)}}_{Q(T,V,N)}$$

Prawdopodobieństwo znalezienia N cząstek w układzie:

$$p(N) = \frac{e^{\beta\mu N}\, Q(T,V,N)}{\Xi(T,V,\mu)}$$

Wyprowadzenie



$$\tilde{H} = H(q,p) + H'(q',p') + \underbrace{\delta H(q,p,q',p')}_{\text{zaniedbywalne}}$$

$$\tilde{N} = N + N'$$

Z postulatu równych prawdopodobieństw a priori:

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

Po odcałkowaniu termostatu i zbiornika cząstek:

$$\rho_N(q,p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E},\tilde{N})} \int_{\tilde{E}-H \le H' \le \tilde{E}-H+\Delta\tilde{E}} d\Gamma' = \frac{\Omega'(\tilde{E}-H, \tilde{N}-N)}{\Omega(\tilde{E},\tilde{N})}$$

Korzystając z definicji entropii:

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

Jako, że $\tilde{E} \gg H$ i $\tilde{N} \gg N$, to rozwijamy w Taylorze:

$$S'(\tilde{E}-H, \tilde{N}-N) \simeq S'(\tilde{E},\tilde{N}) - \frac{\partial S'}{\partial E} \cdot H(q,p) - \frac{\partial S}{\partial N} N =$$

$$= S'(\tilde{E},\tilde{N}) - \frac{H(q,p)}{T} + \frac{\mu N}{T}$$

$$\Rightarrow \rho(q,p) = \exp\left(\frac{S(\tilde{E}) - S(\tilde{E})}{k_B}\right) e^{-\beta(H-\mu N)} = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{\Xi(T,V,\mu)}$$

7.2 Tożsamości

Entropia:

$$S(T,V,\mu) = -k_B \langle \ln \varrho \rangle =$$

$$= -k_B \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H-\mu N)) \cdot (-\beta(H-\mu N) - \ln \Xi)\, d\Gamma_N}{\Xi(T,V,\mu)} =$$

$$= \frac{\langle H \rangle}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + k_B \ln \Xi$$

Zakładając, że $U = \langle H \rangle$ dostajemy

$$\boxed{\begin{aligned} -k_B T \ln \Xi(T,V,\mu) &= U(T,V,\mu) - TS(T,V,\mu) - \mu N(T,V,\mu) \\ &= \Omega(T,V,\mu) \end{aligned}}$$

potencjał wielki kanoniczny

7.3. Fluktuacje

Średnia liczba cząstek:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int N \exp(-\beta(H-\mu N))\, d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \exp(-\beta(H-\mu N))\, d\Gamma_N} = \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial}{\partial \mu} \Xi(T,V,\mu)}{\Xi(T,V,\mu)}$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(T,V,\mu)$$

Fluktuacje liczby cząstek

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\langle N^2\rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty}\int N^2 \exp(-\beta(H-\mu N))\, d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{\infty}\int \exp(-\beta(H-\mu N))\, d\Gamma_N} =$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\sum_{N=0}^{\infty}\int N \exp(-\beta(H-\mu N))\, d\Gamma_N\right]}{\sum_{N=0}^{\infty}\int \exp(-\beta(H-\mu N))\, d\Gamma_N} = \frac{1}{\beta}\frac{\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\langle N\rangle\, \Xi(T,V,\mu)\right]}{\Xi(T,V,\mu)}$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle + \frac{\langle N\rangle}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle + \frac{1}{\beta}\langle N\rangle^2.$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{V,T}}$$

Mamy

$$\langle N\rangle = \langle N\rangle(\mu, V, T)$$

$$d\langle N\rangle = \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{V,T} d\mu + \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_{\mu,T} dV + \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT$$

ustalając $\langle N\rangle$ i T dostajemy:

$$0 = \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{V,T} d\mu + \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_{\mu,T} dV + 0$$

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{V,T} d\mu = -\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_{\mu,T} dV$$

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial V}\right)_{\mu,T}\left(\frac{\partial V}{\partial\mu}\right)_{\langle N\rangle,T}$$

dostajemy:

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = k_B T \left(-\left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial V}\right)_{\mu,T}\right)\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{\langle N\rangle, T}$$

Gibbs-Duhem:

$$d\mu = -s\,dT + v\,dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{T,\langle N\rangle} = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}}_{\substack{= v \text{ by} \\ \text{Gibbs-Duhem}}} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,\langle N\rangle} = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,\langle N\rangle}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_{T,\langle N\rangle} = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}$$

$$\Rightarrow \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = k_B T \left(-\left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial V}\right)_{\mu,T}\cdot \frac{N}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}\right)$$

ale

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \varkappa_T \quad \text{- ściśliwość izotermiczna}$$

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

$$\langle N\rangle = nV \qquad = k_B T \frac{N^2}{V}\varkappa_T$$

$$\boxed{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = k_B T n^2 V \varkappa_T}$$

względne fluktuacje:

$$\frac{\sqrt{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}}{\langle N\rangle} \sim \frac{\sqrt{V}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\langle N\rangle^{1/2}}.$$

7.4. Przykład

gaz doskonały

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3 \vec{r}_i \, d^3 \vec{p}_i}{h^{3N}} e^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = e^{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}}$$

Wielki potencjał:

$$\Omega = -k_B T \ln \left(e^{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}}\right) = -k_B T \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}$$

Przypomnijmy sobie:

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\mu,T} = +k_B \frac{T}{\lambda^3} e^{\beta\mu}$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}$$

$$\Rightarrow \frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V}$$

$$pV = N k_B T$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\lambda^3 N}{V} = e^{\beta\mu} \Rightarrow \mu = k_B T \ln\left(\frac{\lambda^3 N}{V}\right)$$

$\square$