

## Klasyczna mechanika statystyczna Gibbsa II

W poprzednim wykładzie wprowadziliśmy podstawowe pojęcia mechaniki statystycznej Gibbsa i odnoszący się do układów izolowanych zespół mikrokanoniczny, który wykorzystaliśmy do opisu gazu idealnego. Często mamy do czynienia z układami, które są w kontakcie cieplnym z otoczeniem, więc zespół mikrokanoniczny nie jest najodpowiedniejszy. Ponadto przeprowadzenie rachunków w tym zespole nastęrcza poważne trudności, jeśli wyjść poza gaz idealny. Celowe więc jest wprowadzenie zespołu kanonicznego, właściwego dla układu w kontakcie cieplnym z termostatem.

### Zespół kanoniczny

- Gęstość mikrostanów w zespole kanonicznym wyprowadzimy, rozważając mały podukład, oznaczany nr 1, układu izolowanego. Przyjmujemy, że

$$N = N_1 + N_2, \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (1)$$

gdzie  $N$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  to odpowiednie liczby cząstek, a  $\mathcal{H}$ ,  $\mathcal{H}_1$ ,  $\mathcal{H}_2$  funkcje Hamiltona, przy czym

$$N_1 \ll N_2, \quad \mathcal{H}_1 \ll \mathcal{H}_2. \quad (2)$$

Aby energia całego układu była sumą energii dwóch podukładów, występujące oddziaływanie powinno być krótkozasięgowe, a układy odpowiednio duże, aby efekty powierzchniowe można było zaniedbać.

- Jeśli  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$  jest gęstością mikrostanów podukładu 1, to spodziewamy się, że

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \sim \Gamma_{N_2}(U - U_1), \quad (3)$$

gdzie  $\Gamma_{N_2}(U - U_1)$  jest objętością fazową podukładu 2 liczoną w zespole mikrokanonicznym, a falka oznacza proporcjonalność. Podukład 2 nie jest w pełni izolowany, ma bowiem kontakt z podukładem 1, lecz jest, ze względu na warunki (2), izolowany w przybliżeniu. Dlatego stosujemy do niego zespół mikrokanoniczny. Skorzystawszy z definicji

$$S(U, V) \equiv k_B \ln \Gamma_N(U, V), \quad (4)$$

relacja (3) przybiera postać

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \sim \exp \left[ \frac{1}{k_B} S_2(U - U_1, V_2) \right]. \quad (5)$$

Ponieważ  $U \gg U_1$ , rozwijamy  $S_2(U - U_1, V_2)$  w szereg Taylora

$$S_2(U - U_1, V_2) = S_2(U, V_2) - \frac{\partial S_2(U, V_2)}{\partial U} U_1, \quad (6)$$

co po zastosowaniu tożsamości termodynamicznej

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad (7)$$

pozwała zapisać relację (5) jako

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \sim \exp \left[ \frac{1}{k_B} S(U, V) \right] \exp \left[ - \frac{U_1}{k_B T} \right], \quad (8)$$

gdzie w pierwszym członie zastąpiliśmy jeszcze  $S_2$  przez  $S$  i  $V_2$  przez  $V$ , dzięki czemu pierwszy czynnik wcale nie zależy od parametrów podukładu 1. Gęstość mikrostanów podukładu 1 determinuje drugi czynnik. A zatem gęstość mikrostanów w zespole kanonicznym określamy jako

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T} \right], \quad (9)$$

gdzie pominęliśmy już indeksy 1 i 2, jako że podukład 1 jest obiektem naszego zainteresowania, a podukład 2 traktujemy jedynie jako termostat o temperaturze  $T$ .

- W zespole kanonicznym zamiast objętości fazowej definiujemy sumę statystyczną

$$Q_N(T, V) \equiv \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T} \right], \quad (10)$$

gdzie  $d^{3N} r \equiv d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N$ ,  $\frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \equiv \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3}$ . Czynnik  $\frac{1}{N!}$  powoduje, że mikrostanty różniące się od danego jedynie innym przypisaniem identycznych cząstek do par położenie-pęd nie są uwzględniane. Zauważmy, że z dokładnością do nieistotnego czynnika  $\delta U$ , suma statystyczna jest transformatą Laplace'a po energii  $U$  objętości fazowej w zespole mikrokanonicznym, a zmienną sprzężoną z  $U$  jest  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ .

- Związek z termodynamiką ustanowiony jest przez zapostulowanie następujących relacji określających energię wewnętrzną i energię swobodną układu:

$$U(T, V) \equiv \langle \mathcal{H} \rangle \equiv \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T} \right], \quad (11)$$

$$F(T, V) \equiv -k_B T \ln Q_N(T, V). \quad (12)$$

Pierwsza relacja jest całkiem oczywista - energia wewnętrzna jest wartością średnią po zespole kanonicznym funkcji Hamiltona. W przypadku drugiej, należałoby pokazać, że jest ona zgodna z termodynamiczną definicją energii swobodnej

$$F = U - TS. \quad (13)$$

Aby to wykazać, zauważmy na początek, że

$$U \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N, \quad (14)$$

gdzie  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ . Teraz zamieniamy zmienną  $\beta$  na  $T$ , a  $\ln Q_N$  zastępujemy, zgodnie z relacją (12), przez  $-\frac{F}{k_B T}$ . Tak dostajemy

$$U = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right)_V = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (15)$$

Po skorzystaniu z łatwej do udowodnienia tożsamości termodynamicznej

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (16)$$

równość (15) staje się równoważna termodynamicznej definicji energii swobodnej (13).

## Gaz idealny

- Obliczenie sumy statystycznej gazu idealnego przebiega tak samo jak gęstości fazowej podanej transformacji Laplace'a, co było szczegółowo omówione w poprzednim wykładzie. Następuje mianowicie pełna faktoryzacja całek po położeniach i pędach, co prowadzi do wzoru

$$Q_N(T, V) = \frac{V^N}{N!} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) \right]^{3N} = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}, \quad (17)$$

gdzie dla uzyskania ostatecznego wyrażenia wykonaliśmy całkę gaussowską i  $N!$  przybliżyliśmy przez  $N^N$ .

- Energia swobodna gazu idealnego, zgodnie z określeniem (12), wynosi

$$F(T, V) = -Nk_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (18)$$

- Wykorzystawszy relację (15), znajdujemy energię gazu idealnego jako

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (19)$$

- Ciśnienie wyliczone z pomocą tożsamości termodynamicznej

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (20)$$

spełnia znane równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = Nk_B T. \quad (21)$$

Tak zatem wyprowadziliśmy ponownie własności gazu idealnego, tym razem stosując zespół kanoniczny.

- Wyprowadźmy jeszcze, głównie na potrzeby przyszłych rozważań, entropię gazu idealnego. Korzystając z relacji (16), znajdujemy

$$S(T, V) = Nk_B \ln \left[ \frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} Nk_B. \quad (22)$$

## Fluktuacje energii

- W zespole mikrokanonicznym energia układu jest ściśle określona, natomiast w zespole kanonicznym temperatura jest zadana, zaś energia układu fluktuuje. Zachodzi pytanie, jak duże są te fluktuacje i w jakich warunkach opis przy zastosowaniu zespołu mikrokanonicznego jest równoważny opisowi wykorzystującemu zespół kanoniczny.
- Fluktuacje energii definiujemy jako wariancję funkcji Hamiltona

$$\langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2. \quad (23)$$

- Jak już wiemy

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N = U, \quad (24)$$

gdzie  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ .

- Nietrudno zauważyć, że

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle = \frac{1}{Q_N} \frac{\partial^2 Q_N}{\partial \beta^2}, \quad (25)$$

co po przeliczeniu równe jest

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Q_N + \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N \right)^2. \quad (26)$$

Drugi człon w równaniu (26), zgodnie z formułą (24), wynosi  $U^2$ , a pierwszy obliczamy następująco

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Q_N = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B T^2 C_V, \quad (27)$$

gdzie  $C_V$  jest pojemnością cieplną przy stałej objętości.

- Ostatecznie znajdujemy

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = k_B T^2 C_V. \quad (28)$$

- Oszacujemy co do rzędu występujące w równaniu (28) wielkości. Zarówno  $\langle \mathcal{H}^2 \rangle$  jak i  $\langle \mathcal{H} \rangle^2$  są rzędu  $N^2$ , natomiast  $C_V$  jest rzędu  $N$ . Zmiany energii są zatem dużo mniejsze od samej energii. Sprawia to, że opis przy zastosowaniu zespołu mikrokanonicznego jest równoważny opisowi wykorzystującemu zespół kanoniczny, pod warunkiem wszakże, że  $C_V$  jest wielkością skończoną.
- Pojemność cieplna w pewnych wyjątkowych warunkach, jak tzw. przejścia fazowe drugiego rodzaju, staje się nieskończona. Fluktuacje energii układu są wtedy również nieskończone i równoważność zespołów mikrokanonicznego i kanonicznego załamuje się.