

Wykład 10 i 11

Rozkład kanoniczny

dr hab. Agata Fronczak, prof. PW

Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska

1 stycznia 2017

Plan prezentacji

1 Wyprowadzenie rozkładu kanonicznego

2 Własności rozkładu kanonicznego

3 Przykłady

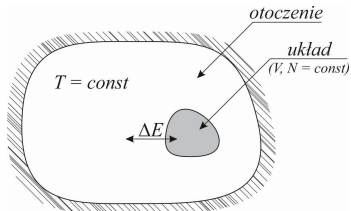
4 Pytania kontrolne

Zespół kanoniczny i rozkład kanoniczny

Zespół kanoniczny to zespół statystyczny stosowany do opisu termodynamicznych własności układów zamkniętych, które mogą wymieniać energię z otoczeniem o stałej temperaturze.

Natomiast **rozkład kanoniczny** $P(\Omega)$ opisuje częstość, z jaką konkretne mikrostan Ω badanego układu pojawiają się w tym zespole.

Wyrowadzenie rozkładu kanonicznego: oznaczenia



Umowa dotycząca oznaczeń:

- i. zmienne opisujące stan otoczenia są wyróżnione znakiem prim
np. E' - energia otoczenia, S' - entropia, W' - prawdopodobieństwo termodynamiczne, Ω' - mikrostan;
- ii. zmienne odnoszące się do izolowanego nadukładu są wyróżnione dolnym indeksem t ,
np. E_t , Ω_t ;
- iii. w końcu, zmienne opisujące stan badanego układu to,
np. E , Ω .

Wyprowadzenie rozkładu kanonicznego (1)

Założmy, że badane mikrostany: Ω , Ω' i Ω_t , mają charakter dyskretnych zmiennych losowych. Ponadto założmy też, że otoczenie $\gg$ układ.

Jeśli badany układ ma energię równą E oznacza to, że energia otoczenia jest równa

$$E' = E_t - E.$$

Wynika stąd, że prawdopodobieństwo $P(E)$, że badany układ jest w stanie o energii E , jest równe prawdopodobieństwu $P'(E')$, że otoczenie ma energię E' , tj.

$$P(E) = P'(E').$$

.

Następnie, zakładając że wszystkie mikrostany układu o tej samej energii są równoprawdopodobne, dostajemy:

$$P(\Omega) \propto P'(E'), \quad (1)$$

gdzie $P(\Omega)$ oznacza prawdopodobieństwo, że układ jest w mikrostanie Ω o energii $E(\Omega) = E_t - E'$.

Wyprowadzenie rozkładu kanonicznego (2)

$P'(E')$ jest proporcjonalne do liczby mikrostanów, w których otoczenie ma energię E' :

$$P'(E') \propto W'(E') = e^{\frac{S'(E')}{k_B}}, \quad (2)$$

gdzie $S'(E')$ jest entropią daną wzorem Boltzmann.

Entropię $S'(E')$ rozwijamy w szereg Taylora w pobliżu wartości $E' = E_t$ i zachowujemy jedynie dwa pierwsze wyrazy tego rozwinięcia:

$$S'(E') = S'(E_t) + \frac{\partial S'}{\partial E'}(E' - E_t) + \dots \quad (3)$$

$$\simeq S'(E_t) - \frac{1}{T}E. \quad (4)$$

Podstawiając ostatnie wyrażenie do zależności $P(\Omega) \propto P'(E')$ dostajemy **rozkład kanoniczny**:

$$P(\Omega) \propto e^{-\beta E(\Omega)}, \quad \text{gdzie} \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \quad (5)$$

Własności rozkładu kanonicznego: Suma statystyczna

W rozkładzie kanonicznym, prawdopodobieństwo dowolnego mikrostanu Ω zależy od energii układu w tym mikro stanie $E(\Omega)$:

$$P(\Omega) = \frac{e^{-\beta E(\Omega)}}{Z(\beta)}, \quad (6)$$

gdzie:

- $\beta = (k_B T)^{-1}$ nazywa się *zredukowaną temperaturą*,
- $e^{-\beta E(\Omega)}$ nosi nazwę *czynnika boltzmannowskiego*,
- $Z(\beta)$ jest tzw. *sumą statystyczną*, którą wyznacza się z warunku unormowania funkcji $P(\Omega)$.

W przypadku dyskretnych mikrostanów $Z(\beta)$ jest zdefiniowana jako:

$$\sum_{\Omega} P(\Omega) = 1 \quad \Rightarrow \quad Z(\beta) = \sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega)}. \quad (7)$$

Okazuje się, że jeśli chcemy opisywać własności układów fizycznych, wykorzystując do tego celu ideę zespołu kanonicznego, znajomość sumy statystycznej jest sprawą kluczową.

Multiplikatywność sumy statystycznej

Niestety, w wielu przypadkach dokładne wyznaczenie sumy statystycznej jest zadaniem bardzo trudnym. Zadanie to znacząco upraszcza się, gdy badany układ można podzielić na części, które są od siebie niezależne.

W takich przypadkach, gdy energia układu jest sumą energii jego nieoddziaływających części, tzn.

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n, \quad (8)$$

suma statystyczna układu traktowanego jako całość jest iloczynem sum statystycznych tych części, tj.

$$Z = \sum_{\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n} e^{-\beta(E_1 + E_2 + \dots + E_n)} \quad (9)$$

$$= \sum_{\Omega_1} e^{-\beta E_1} \sum_{\Omega_2} e^{-\beta E_2} \dots \sum_{\Omega_n} e^{-\beta E_n} = Z_1 Z_2 \dots Z_n. \quad (10)$$

Funkcja gęstości stanów

Opisywany układ może mieć wiele mikrostanów, w których jego energia jest równa E . W zespole kanonicznym, wszystkie te mikrostan są *równoprawdopodobne*, dlatego prawdopodobieństwo, że układ ma określoną energię E wynosi:

$$P(E) = g(E) \frac{e^{-\beta E(\Omega)}}{Z(\beta)}, \quad (11)$$

gdzie $g(E)$ jest tzw. **funkcją gęstości stanów**.

W przypadku dyskretnych mikrostanów, $g(E)$ określa liczbę stanów o zadanej wartości energii.

W przypadku ciągłych mikrostanów, $g(E)dE$ jest liczbą stanów o energii z przedziału $(E, E + dE)$.

Średnia energia w rozkładzie kanonicznym

Średnia wartość energii jest opisana wzorem:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (12)$$

Wyprowadzenie wzoru (12):

$$\langle E \rangle = \sum_{\Omega} E(\Omega) P(\Omega) = \sum_{\Omega} E(\Omega) \frac{e^{-\beta E(\Omega)}}{Z(\beta)} \quad (13)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\Omega} E(\Omega) e^{-\beta E(\Omega)} \quad (14)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\Omega} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta E(\Omega)} \quad (15)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_{\Omega} e^{-\beta E(\Omega)} \quad (16)$$

$$= \frac{1}{Z(\beta)} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z(\beta) \quad (17)$$

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta). \quad (18)$$

Odchylenie standardowe obserwowanych wartości energii $E(\Omega)$ od $\langle E \rangle$

Można pokazać, że

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (19)$$

$$= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)^{-1} = k_B T^2 C_V, \quad (20)$$

gdzie $C_V = dE/dT$ jest pojemnością cieplną układu przy stałej objętości.

Energia swobodna Helmholtza, ciśnienie, entropia, potencjał chemiczny

W zespole kanonicznym, logarytm sumy statystycznej definiuje energię swobodną Helmholtza:

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (21)$$

Przypomnijmy, że w równowadze termodynamicznej, gdy $T, V, N = \text{const}$, układy fizyczne minimalizują tę funkcję stanu. Jeśli potrafimy wyznaczyć sumę statystyczną (7) układu, co w odniesieniu do układów termodynamicznych sprowadza się do wyznaczenia jego energii swobodnej $F(T, V, N)$, wtedy różniczkując ją po różnych parametrach będziemy mogli m.in. wyznaczyć entropię, ciśnienie i potencjał chemiczny tego układu:

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -k_B \langle \ln P(\Omega) \rangle, \quad (22)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V}, \quad (23)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N}. \quad (24)$$

Przykład: Prosty model paramagnetyka

Przykład 4.9

Zbadaj termodynamiczne własności układu N niezależnych momentów magnetycznych umieszczonych w termostacie o temperaturze T . Wyznacz średnią energię $\langle E \rangle$ oraz średnią magnetyzację $\langle M \rangle$ tego układu. Załóż, że energia pojedynczego momentu jest równa $\varepsilon_i = -\mu_0 s_i B$, gdzie stałe μ_0 i B mają takie same znaczenie, jak w przykładzie 4.3.

Przykład: Gaz doskonały

Przykład 4.10

Klasyczny gaz doskonały złożony z N cząstek został umieszczony w sześciennym naczyniu o objętości $V = L^3$. Wyznacz średnią energię, ciśnienie, entropię oraz potencjał chemiczny gazu. Załóż, że badany gaz może wymieniać energię z otoczeniem o temperaturze T .

Pytania kontrolne

- 1 Co to jest zespół kanoniczny? Podaj wzór na rozkład kanoniczny opisujący prawdopodobieństwo mikrostanu w tym zespole.
- 2 Wyprowadź wzór na średnią energię w rozkładzie kanonicznym.
- 3 Co to znaczy, że suma statystyczna jest moltiplikatywna?