

Wykład 8

Zespoły statystyczne
Prawo rozkładu Boltzmannna dla
zespołu kanonicznego

Literatura

1. D. McQuarrie: *Statistical Mechanics*
2. Smirnowa: *Metody termodynamiki statystycznej w chemii fizycznej.*
3. K. Huang, *Mechanika statystyczna*
4. Reif, *Mechanika statystyczna* (część “Berkleyowskiego kursu fizyki”)
5. H. Buchowski, *Elementy termodynamiki statystycznej*
6. R.P. Feynman, *Wykłady z mechaniki statystycznej*

Rodzaje zespołów w mechanice statystycznej

Zespół mikrokanoniczny: (*Microcanonical Ensemble*)

charakteryzuje się stałą energią. **Przykład:** ciecz w termosie, substancja w bombie kalorymetrycznej.

Zespół kanoniczny: (*Canonical Ensemble*) pozostaje w kontakcie termicznym z otoczeniem (termostatem), tj. wymienia z nim energię, natomiast nie wymienia masy (cząstek) z otoczeniem. **Przykład:** gaz albo ciecz w zamkniętym słoju.

Wariant zespołu kanonicznego **zespół izotermiczno-izobaryczny** (brak wyminy masy, stałe ciśnienie, wymiana termiczna).

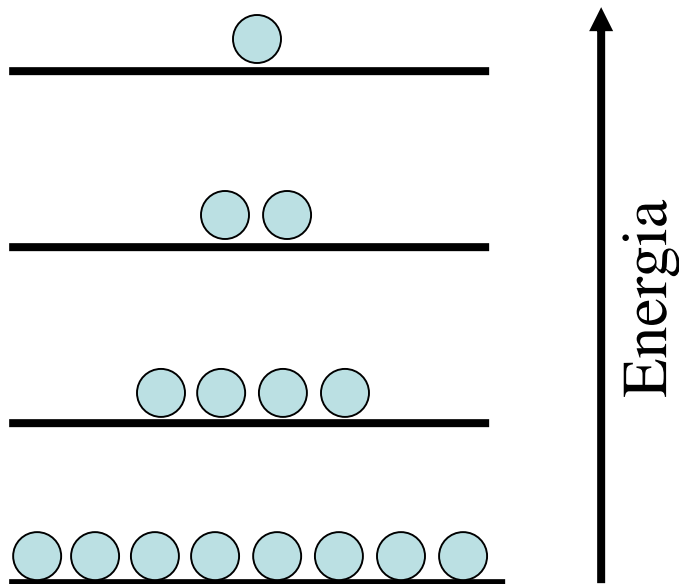
Wielki zespół kanoniczny: (*Grand Canonical Ensemble*) pozostaje w kontakcie termicznym i może wymieniać masę (cząstki) z otoczeniem. **Przykład:** woda na koszuli wypranej i powieszzonej do “wysuszenia” w lecie w Gainesville na Florydzie.



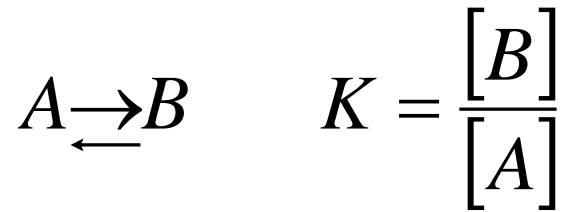
Prawo rozkładu Boltzmann

$$p(x) \propto \exp\left(-\frac{E(x)}{k_B T}\right)$$

prawdopodobieństwo realizacji
stanu x.



Przykład z chemii

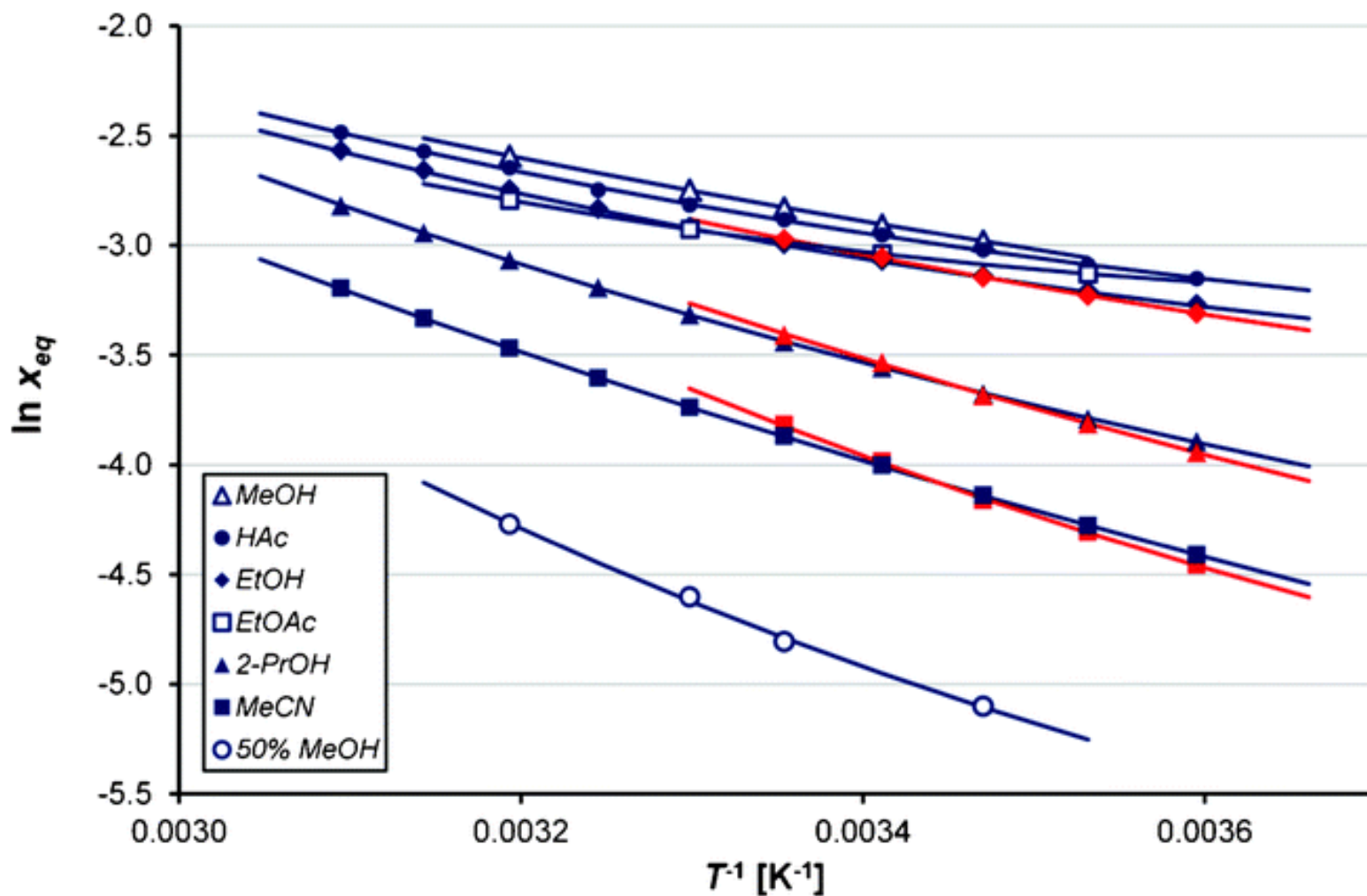


$$\Delta G = -RT \ln K \Rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

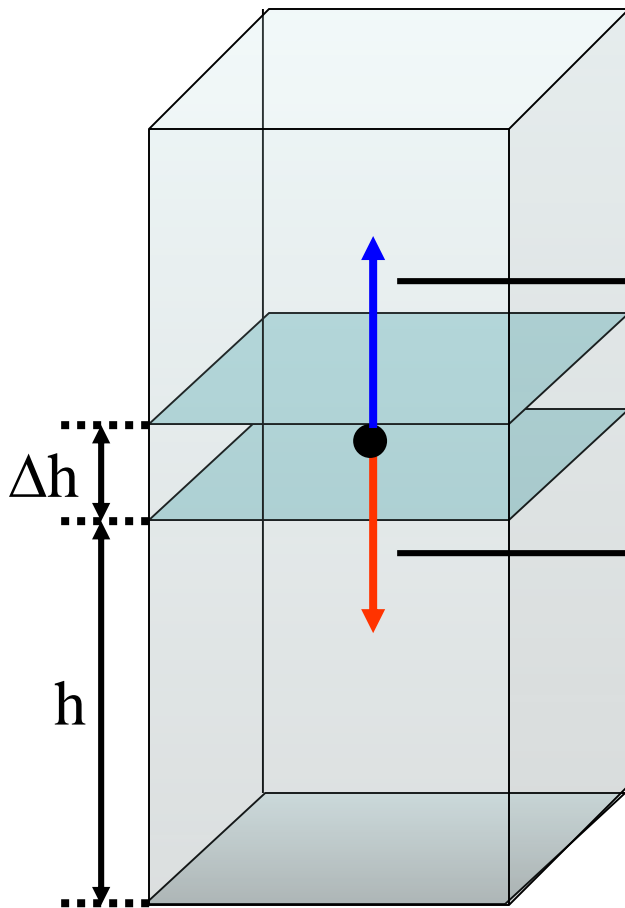
$$R = N_A k_B$$

$$\frac{[B]}{[A]} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Zależność rozpuszczalności kwasu p-aminobenzoesowego od temperatury dla różnych rozpuszczalników (Svard et al. [CrystEngComm](#), 2013, **15**, 5020-5031)



Wyprowadzenie 1: wzór barometryczny



A : powierzchnia podstawy słupa
 $\rho(h)$: gęstość powietrza na wysokości h
 $p(h)$: ciśnienie powietrza na wysokości h

$$F_w = A[p(h) - p(h + \Delta h)]$$

$$F_g = -\Delta mg = -\rho \Delta V g = -\rho A \Delta h g$$

$$F_g = -\Delta m g = -A g \rho(h) \Delta h$$

$$F_w = A[p(h) - p(h + \Delta h)] \approx -A \frac{dp(h)}{dh} \Delta h$$

$$F_g + F_w = -A g \rho(h) \Delta h - A \frac{dp(h)}{dh} \Delta h = 0$$

$$p = \frac{n}{V} RT = \frac{\rho}{M} RT \Rightarrow \frac{dp}{dh} = \frac{RT}{M} \frac{d\rho}{dh}$$

$$A g \rho(h) \Delta h + A \frac{RT}{M} \frac{d\rho(h)}{dh} \Delta h = 0 \mid \div A \Delta h$$

$$\frac{d\rho(h)}{dh} = -\frac{Mg}{RT} \rho(h)$$

$$\rho(h) = \rho(0) \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

Mgh jest energią potencjalną jednego mola gazu w polu grawitacyjnym Ziemi na wysokości h (na tyle jednak małej aby nie zmieniła się temperatura ani wartość przyspieszenia ziemskiego), a zatem:

$$\rho(h) = \rho(0) \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$$

Wyprowadzenie 2: dla matematyków

Zakładamy tylko, że względne prawdopodobieństwo realizacji danego stanu zależy tylko od jego energii. Ponieważ energia jest określona z dokładnością do stałej addytywnej, stosunek prawdopodobieństw dwóch stanów nie zmieni się po dodaniu do energii każdego z nich arbitralnej wartości ΔE .

$$\frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \frac{p(E_2 + \Delta E)}{p(E_1 + \Delta E)}$$

Przyjmijmy „bardzo malutkie” ΔE .

$$\frac{p(E_2 + \Delta E)}{p(E_1 + \Delta E)} \approx \frac{p(E_2) + p'(E_2)\Delta E}{p(E_1) + p'(E_1)\Delta E}$$

$$\frac{p(E_2)}{p(E_1)} \approx \frac{p(E_2) + p'(E_2)\Delta E}{p(E_1) + p'(E_1)\Delta E}$$

Mnożymy równania stronami przez mianowniki

$$p(E_2)[p(E_1) + p'(E_1)\Delta E] = p(E_1)[p(E_2) + p'(E_2)\Delta E]$$

$$p(E_2)p'(E_1)\Delta E = p(E_1)p'(E_2)\Delta E$$

Ustalmy E_1 jako energię stanu odniesienia, np. $E_1=0$.

$$p(E)p'(0) = p(0)p'(E) \Rightarrow \frac{dp(E)}{dE} = \frac{p'(0)}{p(0)} p(E) = -\beta p(E)$$

Stąd:

$$p(E) = p(0)\exp[-\beta E]$$

(możemy przypuszczać, że β będzie występować ze znakiem „-” bo prawdopodobieństwo powinno maleć ze wzrostem energii.)

Wyprowadzenie 3: metoda komórek Boltzmannna

Rozpatrujemy zespół kanoniczny (o danej liczbie cząstek, stałej objętości ale pozostający w kontakcie termicznym z otoczeniem)

1	2	3	...	Z	Numery stanów
---	---	---	-----	---	---------------

n_1	n_2	n_3	...	n_Z	Liczby obsadzeń stanów
-------	-------	-------	-----	-------	------------------------

ε_1	ε_2	ε_3	...	ε_Z	Energie stanów
-----------------	-----------------	-----------------	-----	-----------------	----------------

$$\sum_{i=1}^Z n_i = \mathcal{A} \quad (*) \quad \text{Mamy określoną liczbę losowań w próbie}$$

$$\sum_{i=1}^Z n_i \varepsilon_i = \mathcal{E} \quad (**)$$

Warunek równowagi termicznej: układ czasami “pożycza” energię od otoczenia a czasami “oddaje” ale w sumie wychodzi na zero.

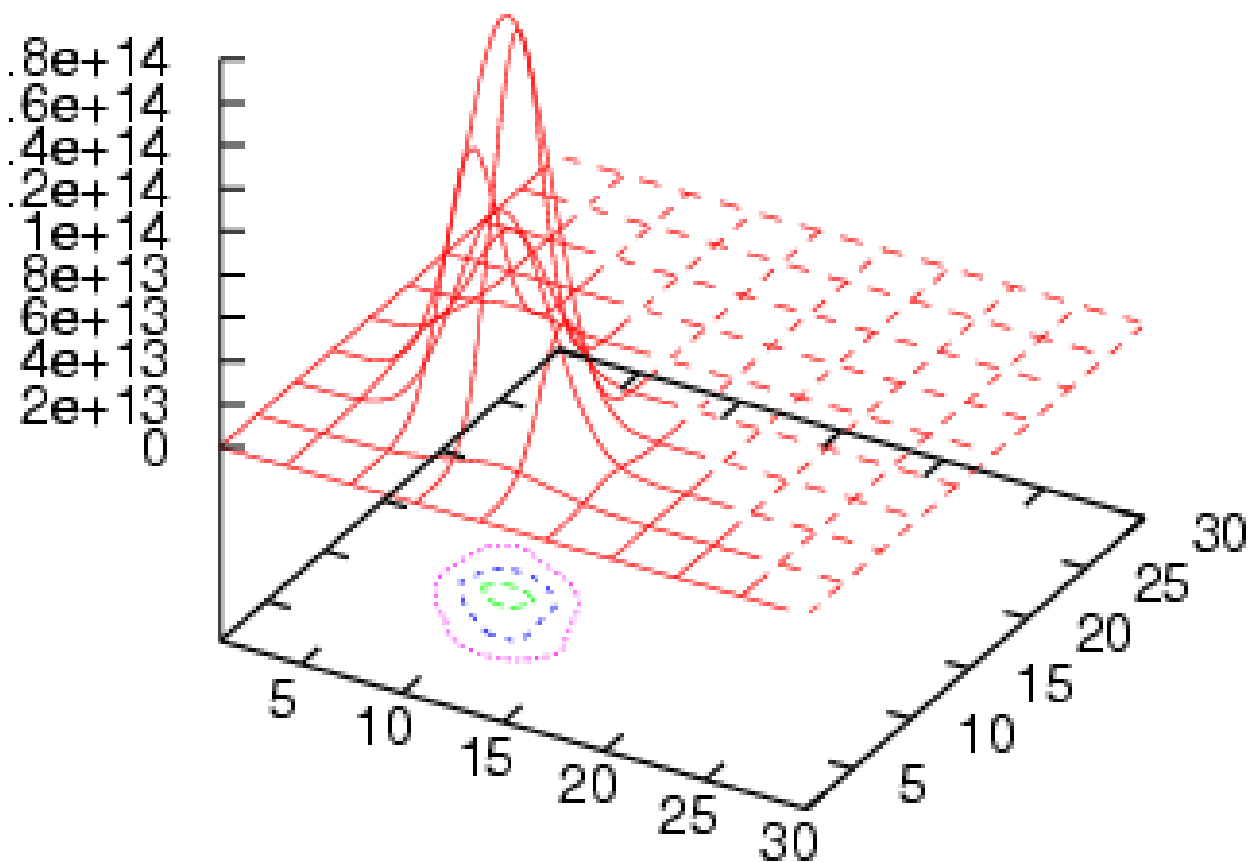


Liczba możliwości zrealizowania danego zestawu obsadzeń liczby stanów jest dana rozkładem wielomianowym (jest to liczba sposobów na jakie można wyciągnąć n_1, n_2, \dots, n_Z kul oznaczonych numerami $1, 2, \dots, Z$ w \mathcal{A} losowaniach; należy jednak pamiętać, że losowania muszą być wykonane tak aby były spełnione warunki (*) i (**))

$$\mathcal{N} = \frac{\mathcal{A}!}{n_1! n_2! \dots n_Z!}$$

Chociaż formalnie każdy zestaw “en-ów” spełniający warunki (*) i (**) może być zrealizowany, okazuje się, że dominująca będzie liczba realizacji tylko najbardziej prawdopodobnego stanu, tj. maksymalizującego \mathcal{N} przy podanych wyżej warunkach. Wystarczy zatem znaleźć najbardziej prawdopodobny rozkład. Dla wygody będziemy maksymalizować nie \mathcal{N} a $\ln \mathcal{N}$.

Przykład: losujemy dwie liczby naturalne n_1, n_2, n_3 tak aby $n_1+n_2+n_3=30$. Wykres przedstawia prawdopodobieństwo wylosowania danej pary (n_1, n_2) ($n_3=30-n_1-n_2$).



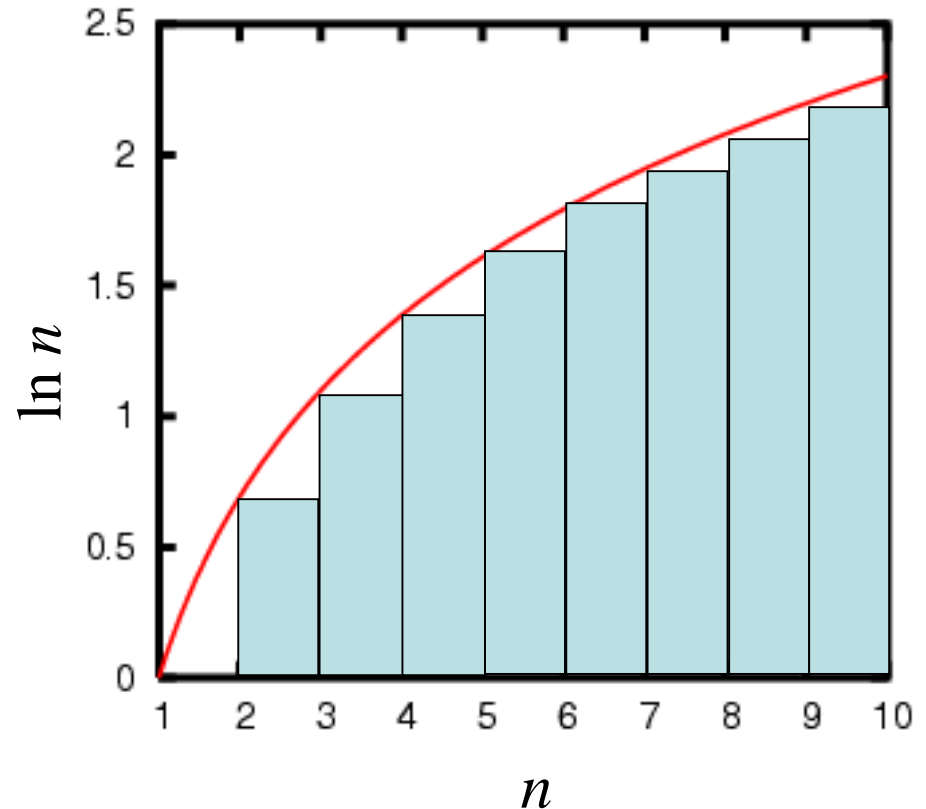
Dygresja nr 1: Przybliżony wzór na silnię (wzór Stirlinga)

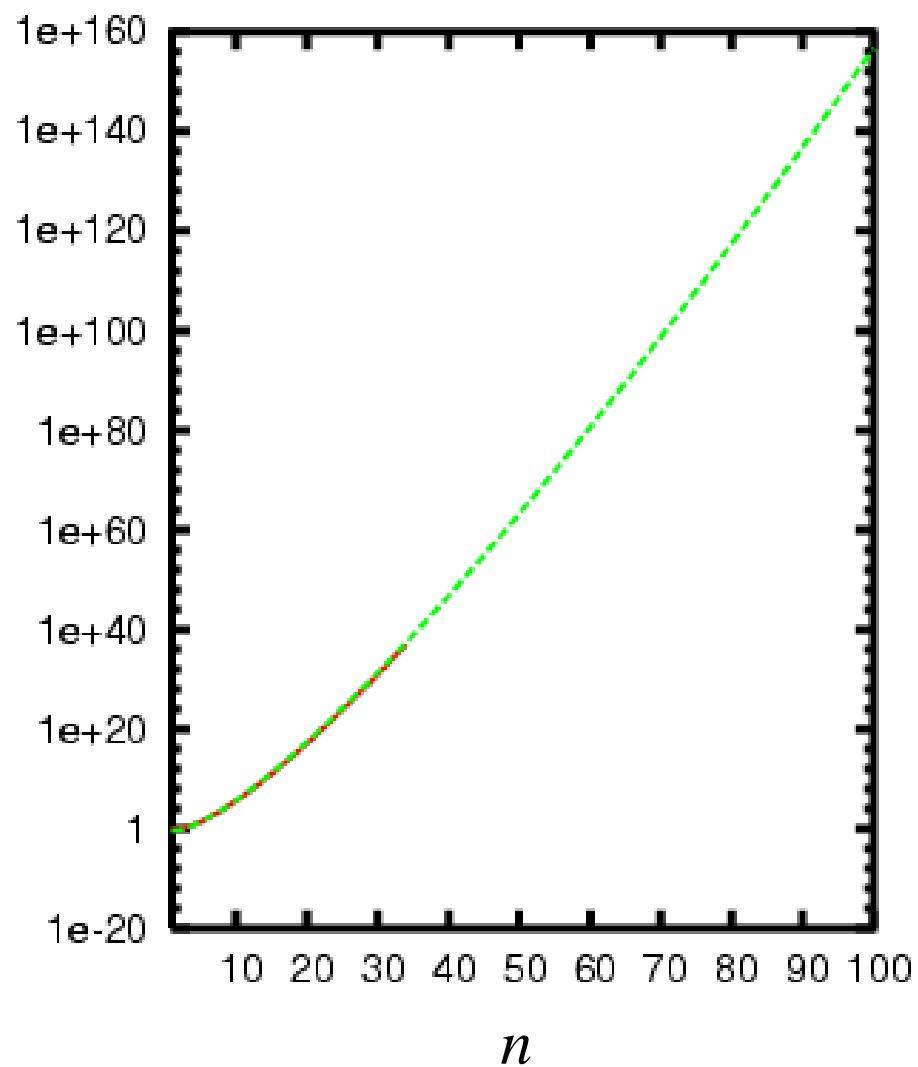
$$n! = 1 \bullet 2 \bullet 3 \bullet \dots \bullet n$$

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n$$

$$\approx \int_1^n \ln x dx = n(\ln n - 1)$$

$$n! \approx e^{-n} n^n$$





..... $n!$

 wzór
 Stirlinga

Dygresja nr 2: poszukiwanie ekstremum funkcji z ograniczeniami metodą mnożników Lagrange'a

$$\begin{cases} \max f(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \\ g_m(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

Rozwiązanie tego problemu maksymalizacji z ograniczeniami jest równoważne rozwiązaniu problemu bez ograniczeń ale w przestrzeni zmiennych rozszerzonej o m mnożników Lagrange'a.

$$\max f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \lambda_1 g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) + \dots + \lambda_m g_m(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \max \ln \mathcal{N} = \ln \frac{\mathcal{A}!}{n_1!n_2!\dots n_Z!} = \ln \mathcal{A}! - \sum_{i=1}^Z n_i! \approx \ln \mathcal{A}! - \sum_{i=1}^Z n_i (\ln n_i - 1) \\ \sum_{i=1}^Z n_i - \mathcal{A} = 0 \\ \sum_{i=1}^Z n_i \varepsilon_i - \mathcal{E} = 0 \end{array} \right.$$

$$\max G = \mathcal{A} - \sum_{i=1}^Z n_i (\ln n_i - 1) + \alpha \left(\sum_{i=1}^Z n_i - \mathcal{A} \right) + \beta \left(\sum_{i=1}^Z n_i \varepsilon_i - \mathcal{E} \right)$$

$$\max G = \mathcal{A} - \sum_{i=1}^Z n_i (\ln n_i - 1) + \alpha \left(\sum_{i=1}^Z n_i - \mathcal{A} \right) + \beta \left(\sum_{i=1}^Z n_i \varepsilon_i - \mathcal{E} \right)$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_k} = \ln n_k + \alpha + \beta \varepsilon_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, Z$$

$$\frac{\partial G}{\partial \alpha} = \sum_{i=1}^Z n_i - \mathcal{A} = 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial \beta} = \sum_{i=1}^Z n_i \varepsilon_i - \mathcal{E} = 0$$

Stąd $n_k = \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_k)$

Pozostaje znaleźć nieoznaczone mnożniki α i β .

Mnożnik α nie ma znaczenia bo nie interesuje nas liczba obsadzeń stanu i a tylko jego prawdopodobieństwo.

$$p_k = \frac{n_k}{\sum_{k=1}^Z n_k} = \frac{\exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_k)}{\sum_{k=1}^Z \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_k)} =$$
$$\frac{\exp(-\beta \varepsilon_k)}{\sum_{k=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_k)} = \frac{1}{Q} \exp(-\beta \varepsilon_k)$$

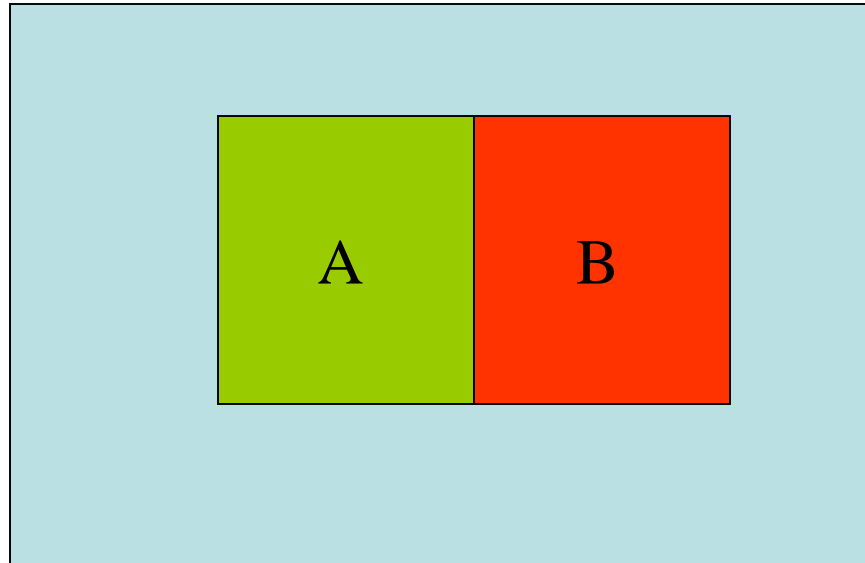
$$Q = \sum_{k=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_k)$$

Q : suma statystyczna zespołu kanonicznego.

Zanim wyznaczymy mnożnik β , trzeba powiązać wielkości wyliczone na podstawie prawdopodobieństw stanów z wielkościami termodynamicznymi.

Czy mnożnik β zależy od konkretnego układu?

Rozważmy dwa podukłady A i B będące w kontakcie termicznym jako jeden większy układ AB. Wyprowadzamy wyrażenie na najbardziej prawdopodobne liczby obsadzeń poszczególnych stanów.



$$\mathcal{N} = \frac{\mathcal{A}!}{n_1^A n_2^A \dots n_{Z_A}^A} \times \frac{\mathcal{A}!}{n_1^B n_2^B \dots n_{Z_B}^B}$$

$$\sum_{i=1}^Z n_i^A = \mathcal{A} \quad \sum_{i=1}^Z n_i^B = \mathcal{A}$$

$$\sum_{i=1}^{Z_A} n_i^A \varepsilon_i^A + \sum_{i=1}^{Z_B} n_i^B \varepsilon_i^B = \mathcal{E}$$

$$\max \left[\ln \mathcal{N} - \alpha_A \left(\sum_{i=1}^{Z_A} n_i^A - \mathcal{A} \right) - \alpha_B \left(\sum_{i=1}^{Z_B} n_i^B - \mathcal{A} \right) \right. \\ \left. - \beta \left(\sum_{i=1}^{Z_A} n_i^A \varepsilon_i^A + \sum_{i=1}^{Z_B} n_i^B \varepsilon_i^B - \mathcal{E} \right) \right]$$

$$P_{ij} = \frac{n_i^A n_j^B}{\mathcal{A}^2} = \frac{\exp[-\beta(\varepsilon_i^A + \varepsilon_i^B)]}{Q_A Q_B} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i^A)}{Q_A} \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i^B)}{Q_B}$$

Zatem mnożnik β jest charakterystyką otoczenia (termostatu) a nie konkretnego analizowanego układu.

Średnia energia (równoważna energii wewnętrznej układu)

$$U \equiv \bar{E} = \sum_{i=1}^Z P_i \varepsilon_i = \frac{\sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_{i=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_i)} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \sum_{i=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_i) \right] = \frac{-\sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_{i=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_i)} = -\bar{E}$$

Ogólnie, wszystkie interesujące wielkości otrzymuje się przez odpowiednią “obróbkę” $\ln Q$; nie trzeba w tym celu liczyć ich przez bezpośrednie sumowanie po stanach.

Ciśnienie

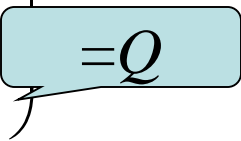
$$p \equiv \bar{p} = -\overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}} = \sum_{i=1}^Z P_i \left(-\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right) = -\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\ln \sum_{i=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_i) \right] = \frac{-\beta \sum_{i=1}^Z \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_{i=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_i)} = \beta \bar{p}$$

Uwaga! Średnia pochodnej energii względem objętości nie jest tym samym co pochodna średniej energii względem objętości.

Pochodna średniej energii względem objętości

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_{i=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_i)} \right) =$$



$$\frac{Q \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} - \beta \varepsilon_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right) \exp(-\beta \varepsilon_i) - \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \sum_{i=1}^Z \left(-\beta \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right) \exp(-\beta \varepsilon_i)}{Q^2}$$

$$= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \exp(-\beta \varepsilon_i) - \beta \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

$$- \beta \left(-\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \exp(-\beta \varepsilon_i) \right) \left(\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right) = -\bar{p} + \beta \overline{E p} - \beta \bar{E} \bar{p}$$

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\sum_{i=1}^Z p_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}{\sum_{i=1}^Z \exp(-\beta \varepsilon_i)} \right) = \quad p_i = -\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}$$

$$\frac{Q \sum_{i=1}^Z (-p_i \varepsilon_i) \exp(-\beta \varepsilon_i) - \sum_{i=1}^Z (-\varepsilon_i) \exp(-\beta \varepsilon_i) \sum_{i=1}^Z p_i \exp(-\beta \varepsilon_i)}{Q^2}$$

$$= -\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z p_i \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i) + \left[\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z p_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right] \left[\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right] =$$

$$-\overline{Ep} + \bar{E}\bar{p} = -\langle \langle Ep \rangle \rangle = -cov(Ep)$$

Zatem mamy

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} = -\bar{p} + \beta (\overline{Ep} - \bar{E}\bar{p}) = -\bar{p} + \beta \frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}$$

To powinno nam przypomnieć pewną zależność z chemii fizycznej.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -p$$

wobec

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_\beta + \beta\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_V = -\bar{p}$$

Jeżeli przyjmiemy $\beta = a/T$ to mamy

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \equiv \frac{1}{RT}$$

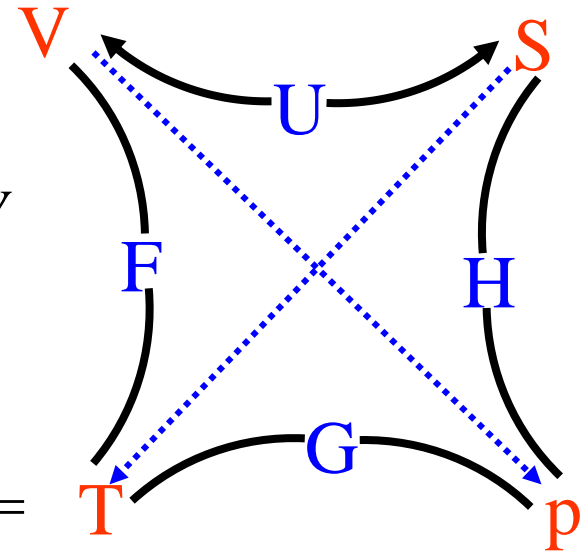
$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta} = \frac{\partial \bar{p}}{\partial (k/T)} = -\frac{T^2}{k} \frac{\partial \bar{p}}{\partial T} = -\frac{T}{\beta} \frac{\partial \bar{p}}{\partial T}$$

Stąd

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_\beta + \beta\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_\beta - T\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial T}\right)_V = -\bar{p}$$

Dygresja: wyprowadzenie wzoru na pochodną energii wewnętrznej względem objętości z zależności pomiędzy funkcjami stanu i parametrami stanu

$$\begin{aligned}
 dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = TdS - pdV \\
 dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \\
 dS &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{p}{T} dV = \\
 \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] dV &= \\
 \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV
 \end{aligned}$$



Vicekonsul Urugwaju
 Stary Hrabia Pafnucy
 Gryzł Twarde Fistaszki

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} =$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -p$$

Zestawienie wielkości termodynamicznych zespołu kanonicznego

$$U \equiv \bar{E} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$p \equiv \bar{p} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q$$

$$F = -k_B T \ln Q$$