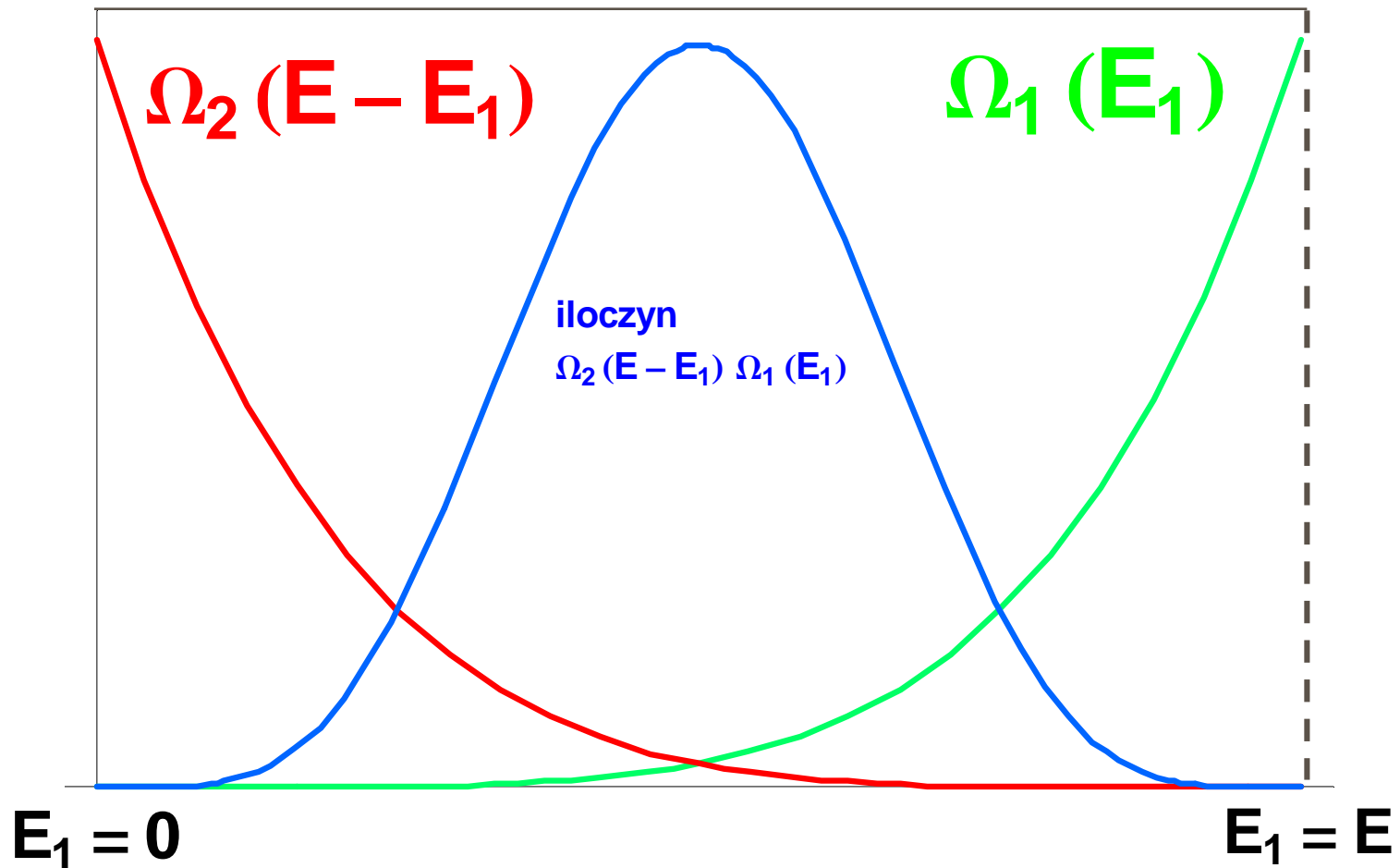
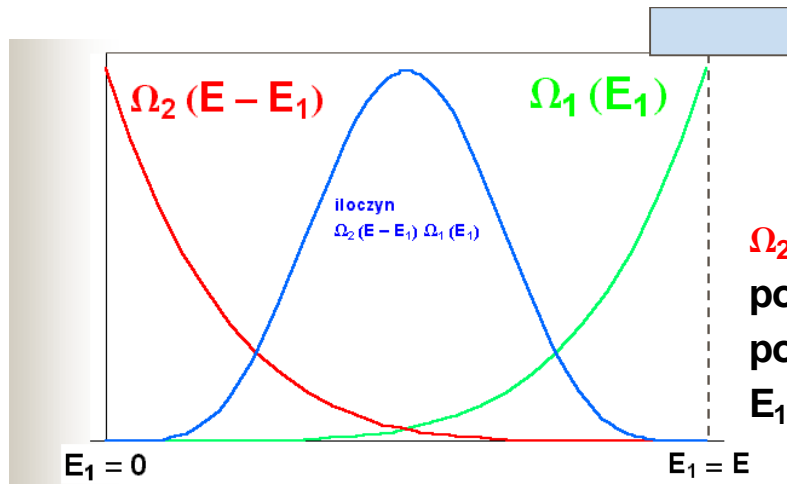


## Warunki równowagi i rozkład kanoniczny.

$$\Omega(E) = \sum_{\{E_1\}} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (0 \leq E_1 \leq E)$$

$$\Omega_i(E_i) \sim E_i^N$$





$\Omega_2(E - E_1) \Omega_1(E_1)$  ma bardzo ostre maksimum dla pewnego podziału:  $E_1 = E_1^*$ ,  $E_2 = E - E_1^*$ . Pokażemy obecnie, że ten podział odpowiada równowadze pomiędzy podukładami.  $E_1^*$  określone jest przez warunek:

$\Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) = \max$  przy  $E_1 + E_2 = E = \text{const}$   
 lub równoważnie

$$e^{S_1(E_1)/k_B} e^{S_2(E_2)/k_B} = e^{[S_1(E_1) + S_2(E_2)]/k_B} = \max$$

$\Rightarrow$

$S_1(E_1) + S_2(E_2) = \max$  przy  $E_1 + E_2 = E = \text{const}$

Zauważmy również, że

$$\Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E - E_1^*) \leq \Omega(E) \leq \binom{E}{\Delta} \Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E - E_1^*)$$

Odległość między  
poziomami

$N^\alpha$

Maksymalna ilość  
możliwych wartości  $E_1$

lub

$$\ln \Omega_1(E_1^*) + \ln \Omega_2(E - E_1^*) \leq \ln \Omega(E)$$

$$\leq \alpha \ln N + \ln \Omega_1(E_1^*) + \ln \Omega_2(E - E_1^*)$$

**Tzn. w granicy termodynamicznej; w równowadze:**

$$\ln \Omega(E) \simeq \ln \Omega_1(E_1^*) + \ln \Omega_2(E - E_1^*)$$

**tzn.  $S = S_1 + S_2$ : addytywność entropii liczonej dla  $E_1^*$ ,  $E - E_1^*$**

**To co pokazaliśmy można streścić następująco:**

$$\begin{cases} \Omega(E) \simeq \Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E_2^*) \\ S(E) \simeq S_1(E_1^*) + S_2(E_2^*) \end{cases} \quad \text{gdzie}$$

**$E_1^*$  maksymalizuje wyrażenie**

$$\begin{cases} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) \\ S_1(E_1) + S_2(E_2) \end{cases} \quad \text{przy ograniczeniu } E_1 + E_2 = \text{const}$$

mamy więc

$$\mathbf{S}_1(\mathbf{E}_1) + \mathbf{S}_2(\mathbf{E}_2) = \max \quad \text{przy} \quad \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 = \text{const} = \mathbf{E}$$

$$\Rightarrow \delta [\mathbf{S}_1(\mathbf{E}_1) + \mathbf{S}_2(\mathbf{E}_2)] = 0 \quad \text{przy} \quad \delta \mathbf{E}_1 + \delta \mathbf{E}_2 = 0$$

$$\Rightarrow \left( \left. \frac{\partial \mathbf{S}_1}{\partial \mathbf{E}_1} \right|_{\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^*} - \left. \frac{\partial \mathbf{S}_2}{\partial \mathbf{E}_2} \right|_{\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2^*} \right) \delta \mathbf{E}_1 = 0 \quad \forall \delta \mathbf{E}_1$$

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ \frac{1}{\mathbf{T}_1} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ \frac{1}{\mathbf{T}_2} \end{array}$$

$$\Rightarrow \mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_2$$

Odtworzyliśmy więc warunki równowagi układ-otoczenie(podukład) w przypadku osłony adiabatycznej

**Podobnie można wyprowadzić warunki równowagi w przypadku, gdy istnieje możliwość wymiany cząstek oraz gdy ścianki są ruchome.**

**wtedy partycja równowagowa określona jest przez  $E_1 = E_1^*$ ,  
 $E_2 = E_2^* = E - E_1^*$ ,  $N_1 = N_1^*$ ,  $N_2 = N_2^* = N - N_1^*$ ,  
 $V_1 = V_1^*$ ,  $V_2 = V_2^* = V - V_1^*$**

$$\Rightarrow T_1 = T_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad p_1 = p_2$$

**– dodatkowo pokazaliśmy wcześniej addytywność entropii dla stanu równowagi**

## Wzrost entropii przy zdążaniu układów do równowagi

Mamy dwa oddzielne podukłady '1' i '2' z partycjami  $(E_1^0, N_1^0, V_1^0)$  oraz  $(E_2^0, N_2^0, V_2^0)$ , które są różne od partycji równowagowej:

$$(E_1^*, N_1^*, V_1^*, E_2^*, N_2^*, V_2^*)$$

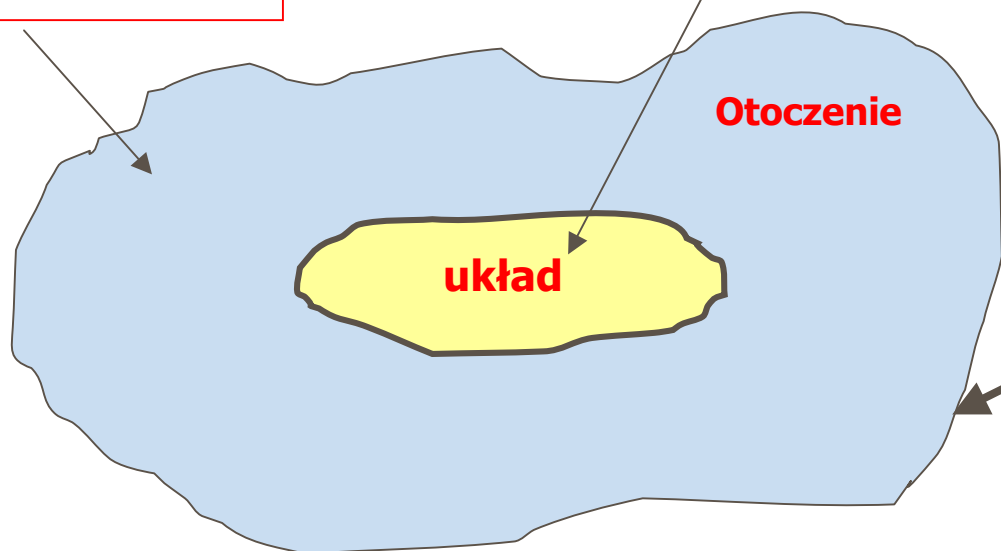
Jeśli teraz pozwolimy na wymianę energii, cząstek oraz na zmiany objętości wtedy system jako całość osiągnie stan równowagi. W tym nowym stanie równowagowym entropia całego układu spełnia następujący związek:

$$\begin{aligned} S_{1+2}(E, V, N) &= S_1(E_1^*, N_1^*, V_1^*) + S_2(E_2^*, N_2^*, V_2^*) \\ &\geq S_1(E_1^0, N_1^0, V_1^0) + S_2(E_2^0, N_2^0, V_2^0) = S_{\text{pocz}} \end{aligned}$$

$$S_{\text{końcowa}} \geq S_{\text{początkowa}}$$

**$E(i)$  :  $i$ -zbiór liczb kw. charakteryzujący mikrostan układu**

Otoczenie- termostat



izolacja  
adiabatyczna:

$$DQ = 0$$

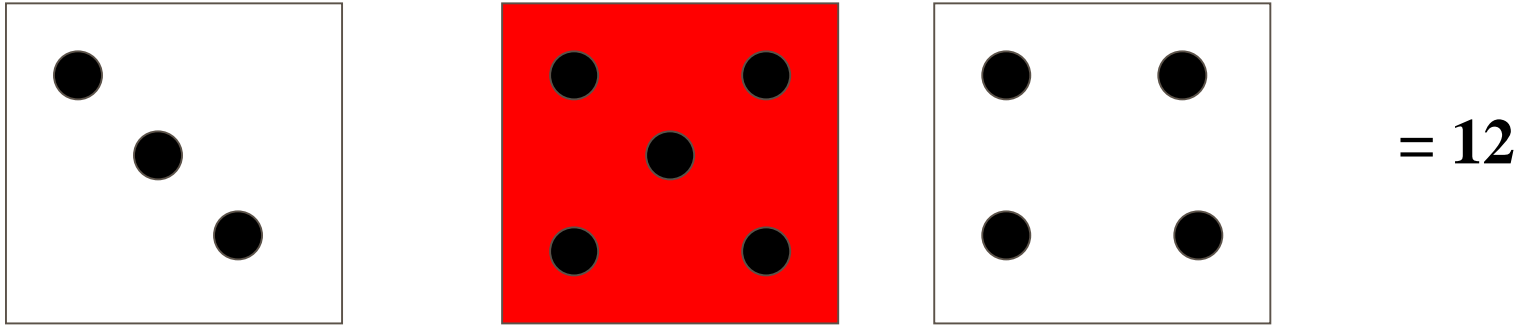
$$E_c = \text{const}$$

**Układ może wymieniać energię z otoczeniem**

**Policzymy prawdopodobieństwo  $P(i)$  tego, że układ znajduje się w mikroście o energii  $E(i)$ .**



Zanim przystąpimy do rachunków posłużymy się przykładem

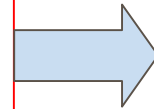


**Białe kostki: termostat**

**Czerwona kostka: układ**

Wynik na kostce czerwonej monitorujemy jedynie wtedy gdy suma wszystkich oczek = 12. 12 reprezentuje tutaj stałość energii  $U+O$ . Pytamy o częstość wystąpienia 1,2,3,4,5,6 na k. cz.

$$\begin{array}{l}
 P(1) = \frac{2}{25} \quad \dots \quad P(5) = \frac{6}{25} \\
 P(2) = \frac{3}{25} \quad \dots \quad P(6) = \frac{5}{25}
 \end{array}$$



$$P(i) = \frac{\Omega_o(E_c - E(i))}{\Omega_{o+u}(E_c)}$$

$$P(i) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i))}{\Omega_{O+U}(E_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}}$$

Wzór wynika z częstościowej def. prawdopodobieństwa i z założenia równego, a priori prawdopodobieństwa wszystkich mikrostanów  $U + O$  (założenie molekularnego chaosu).

Założmy obecnie, że w równowadze średnia energia układu wynosi  $U (\equiv E)$ , a otoczenia  $E_C - U$ . Przy tym podpodziale

$$S_{O+U}(E_C) = S_O(E_C - U) + S_U(U) \quad (\text{patrz poprzednie rozważania})$$

Podobnie,

$\epsilon$

$$S_O(E_C - E(i)) = S_O(E_C - U + U - E(i)) = (\text{rozwijamy wokół położenia równowagi})$$

$$= S_O(E_C - U) + \left. \frac{\partial S_O}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_C-U} (U - E(i)) +$$

**UWAGA:** opuszczone wyrazy znikają w granicy termodynamicznej (wziętej po M-cząstkach całości tj. U+O; Termostat ma nieskończenie więcej stopni swobody niż układ- z definicji-:

$$S_{O+U}(E_C) = S_O(E_C - U) + S_U(U)$$

$$S_O(E_C - E(i)) = S_O(E_C - U) + \left. \frac{\partial S_O}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_C-U} (U - E(i))$$

$$= S_O(E_C - U) + \frac{U - E(i)}{T_O}$$

$$P(i) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i))}{\Omega_{O+U}(E_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}}$$

(wyrażenie pod eksponentą)

$$\frac{U - E(i)}{T_O} - S_U(U)$$

**Stąd**

$$\mathbf{P(i) = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}} = e^{\frac{U - T_O S_U(E_U)}{k_B T_O}} \times e^{-\frac{E(i)}{k_B T_O}}$$

(') ślad po termostacie pozostał jedynie jako  $T_O$   
(+ warunki termalizacji)

(") czynnik  $\frac{1}{k_B T_O}$  występuje tak często, że pomija się 'O'

oraz oznacza  $\frac{1}{k_B T_O}$  przez  $\beta$ :

$$\frac{1}{k_B T_O} \equiv \frac{1}{k_B T} \equiv \beta$$

$\mathbf{U - T_O S_U(E_U) = F}$  (równowagowy potencjał Helmholtza ukł.)

$$\mathbf{P(i) = e^{\beta F} e^{-\beta E(i)}}$$



(pełni rolę niezależnej od stanu układu  
stałej normalizacyjnej rozkładu)

$$\sum_{\{i\}} \mathbf{P(i)} = \mathbf{1} = e^{\beta F} \underbrace{\sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)}}_Z$$

**F-cja rozdziału rozkładu kanonicznego**

stąd dalej

$$e^{\beta F} \mathbf{Z} = \mathbf{1} \implies \mathbf{F = -\beta^{-1} \ln Z}$$

## Rozkład kanoniczny (podsumowanie):

$$P(i) = Z^{-1} e^{-\beta E(i)}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)}$$

$$F = U - TS = -\beta^{-1} \ln Z$$

+ warunki termalizacji

Średnia energia  $U$  dana jest przez:

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\{i\}} E(i) P(i) = \sum_{\{i\}} E(i) Z^{-1} e^{-\beta E(i)} \\ &= Z^{-1} \sum_{\{i\}} E(i) e^{-\beta E(i)} = Z^{-1} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)} \right) \\ &= Z^{-1} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln Z] = F - T(\partial F / \partial T) \\ &= (F + TS) \quad (\text{co bardzo dobrze znamy}) \end{aligned}$$

# Model dwustanowy liczony rozkładem kanonicznym



$E = E_0 s$ , gdzie  $s = \pm 1$ ;  $s$ : stopień swobody parametry –  
 –zujący stan pojedynczej cząstki

$$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i)}$$

$$\{i\} = \{s_1, s_2, \dots, s_N\} \quad s_\alpha = \pm 1$$

$$\sum_{\{i\}} = \sum_{\{s_1 = \pm 1\}} \sum_{\{s_2 = \pm 1\}} \dots \sum_{\{s_N = \pm 1\}} = \sum_{\underline{S}}$$

$$E(i) \equiv E(s_1, s_2, \dots, s_N) = E_0 \sum_{\alpha=1, \dots, N} s_\alpha$$



stąd

$$Z = \sum_{\{s_1 = \pm 1\}} \sum_{\{s_2 = \pm 1\}} \dots \sum_{\{s_N = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 (s_1 + s_2 + \dots + s_N)} =$$

$$= \left( \sum_{\{s_1 = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_1} \right) \left( \sum_{\{s_2 = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_2} \right) \dots \left( \sum_{\{s_N = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_N} \right)$$

$$= Z_1^N \quad \text{gdzie} \quad Z_1 = \sum_{\{s_1 = \pm 1\}} e^{-\beta E_0 s_1} = e^{-\beta E_0} + e^{\beta E_0}$$

$$= 2 \cosh(\beta E_0)$$

**Zatem**

$$Z = [2 \cosh(\beta E_0)]^N$$

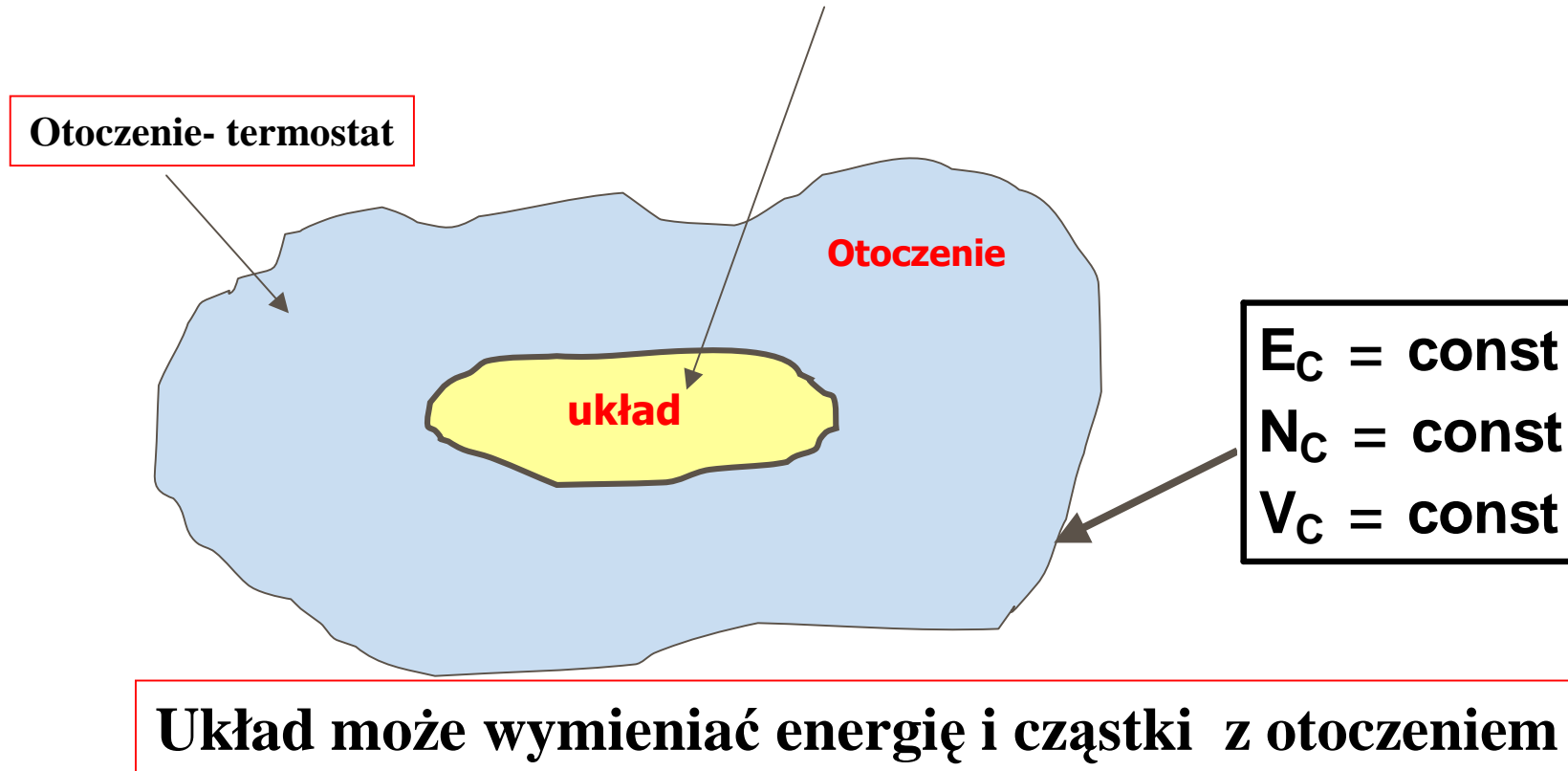
**i mamy**

$$F = -k_B T N \ln [2 \cosh(\beta E_0)]$$

$$U = -Z^{-1} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -N E_0 \tanh(\beta E_0) \quad \text{itd.}$$

- **Otrzymaliśmy wzory identyczne z ‘mikrokanonicznymi’ – poza ujemną temperaturą- bowiem tutaj T jest temperaturą otoczenia;**
- **Musimy dołączyć warunek termalizacji- w przeciwnym razie nie mamy równowagi**

# Wielki rozkład kanoniczny



$$P(i, N) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i, N))}{\Omega_{O+U}(E_C, N_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

$$P(i, N) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i, N))}{\Omega_{O+U}(E_C, N_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

Założmy, że w równowadze U+O:

energia układu:	U
energia otoczenia:	$E_C - U$
liczba cząstek w ukł.	$N_U$
liczba cząstek w otoczeniu:	$N_C - N_U$

$$S_{O+U}(E_C, N_C) = S_O(E_C - U, N_C - N_U) + S_U(U, N_U)$$

Jak poprzednio, rozwijamy entropię otoczenia wokół stanu równowagi:

$$S_O(E_C - E(i, N), N_C - N) = S_O(E_C - U + U - E(i, N), N_C - N_U + N_U - N)$$

$$e^{\frac{S_0(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{O+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

$$S_0(E_C - E(i, N), N_C - N) = S_0(E_C - U + U - E(i, N), N_C - N_U + N_U - N)$$

$$S_{O+U}(E_C, N_C) = S_0(E_C - U, N_C - N_U) + S_U(U, N_U)$$

$$S_0(E_C - E(i, N), N_C - N) = S_0(E_C - U, N_C - N_U) +$$

$$\frac{1}{T_0} + \frac{\partial S_0}{\partial \epsilon} \Big|_{\substack{\epsilon = E_C - U \\ \eta = N_C - N_U}} (U - E(i, N))$$

$$-\frac{\mu_0}{T_0} + \frac{\partial S_0}{\partial \eta} \Big|_{\substack{\epsilon = E_C - U \\ \eta = N_C - N_U}} (N_U - N)$$

$$= S_0(E_C - U, N_C - N_U) + \frac{U - E(i, N)}{T_0} - \frac{\mu_0}{T_0} (N_U - N)$$

$$P(i, N) = e^{\frac{S_0(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{0+U}(E_C, N_C)}{k_B}}$$

$$S_0(E_C - E(i, N), N_C - N) - S_{0+U}(E_C, N_C) =$$

$$\frac{U - E(i, N)}{T_0} - \frac{\mu_0}{T_0} (N_U - N) - S_U(U, N_U)$$

i wstawiając do wyjściowego rozkładu otrzymamy:

$$P(i, N) = e^{\frac{U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U}{k_B T_0}} \times e^{-\frac{E(i, N) - \mu_0 N}{k_B T_0}} = Z^{-1} e^{-\frac{E(i, N) - \mu_0 N}{k_B T_0}}$$

$$U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U = F - G = \Xi = -p_0 V_U$$

(ponieważ wielkości określone są w równowadze – opuszczamy indeks 'O')

$$P(i, N) = e^{\frac{U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U}{k_B T_0}} \times e^{-\frac{E(i, N) - \mu_0 N}{k_B T_0}} = Z^{-1} e^{-\frac{E(i, N) - \mu_0 N}{k_B T_0}}$$

$$U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U = F - G = \Xi = -p_0 V_U$$

(ponieważ wielkości określone są w równowadze – opuszczamy indeks '0')

**Rozkład wielki kanoniczny:**

$$P(i, N) = e^{-\beta p V} e^{-\beta [E(i, N) - \mu N]} = Z^{-1} e^{-\beta [E(i, N) - \mu N]}$$

$$Z = \sum_{\{i, N\}} e^{-\beta [E(i, N) - \mu N]} = \sum_{\{N\}} e^{\beta \mu N} \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i, N)}$$

$$\Xi = -pV = -\beta^{-1} \ln Z$$

+ warunki termalizacji

# Rozkład izobaryczno-izotermiczny

Dopuszczamy zmianę objętości ( $N=\text{const}$ )

Rozkład izobaryczno – izotermiczny :

$$\begin{aligned} P(i, V) &= e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) + p_0 V_U]} e^{-\beta[E(i, V) + p_0 V]} = e^{\beta G} e^{-\beta[E(i, V) + pV]} \\ &= Z^{-1} e^{-\beta[E(i, V) + pV]} \end{aligned}$$

$$Z = \int dV \sum_{\{i\}} e^{-\beta[E(i, N) + pV]} = \int dV e^{-\beta pV} \sum_{\{i\}} e^{-\beta E(i, V)}$$

$$G = -\beta^{-1} \ln Z$$

(wyprowadzić)

+ warunki termalizacji

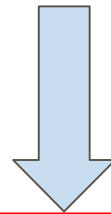


**Czy można wyeliminować wszystkie ograniczenia i pozwolić na: wymianę energii, wymianę cząstek i fluktuację objętości?**

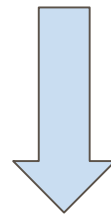
**Odpowiedź: Taka procedura nie prowadzi do nowego rozkładu bowiem  $T$ ,  $\mu$  oraz  $p$  nie są niezależne !**

$$P(i, N) = e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U]} e^{-\beta[E(i, V) - \mu_0 N]}$$

$$P(i, V) = e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) + p_0 V_U]} e^{-\beta[E(i, V) + p_0 V]}$$



$$P(i, N, V) = e^{\beta[U - T_0 S_U(E_U) - \mu_0 N_U + p_0 V_U]} e^{-\beta[E(i, N, V) - \mu_0 N + p_0 V]}$$



$$P(i, N, V) = e^{-\beta[E(i, V) - \mu_0 N + p_0 V]}$$

$$\int dV \sum_N \sum_{\{i\}} e^{-\beta[E(i, N, V) - \mu_0 N + p_0 V]} = 1$$

(odpowiednik relacji Gibbsa – Duhema)

## Związek między rozkładem kanonicznym i mikrokanonicznym

$$\Omega \equiv \Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N}) \stackrel{\text{df}}{=} \sum_{\substack{\{\mathbf{i}\} \\ \mathbf{E}(\mathbf{i}) = \mathbf{E}}} 1 = \sum_{\{\mathbf{i}\}} \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}(\mathbf{i}))$$

$\Rightarrow$

$$\mathbf{Z} = \sum_{\{\mathbf{i}\}} e^{-\beta \mathbf{E}(\mathbf{i})} = \sum_{\{\mathbf{i}\}} \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}(\mathbf{i})) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E} =$$

$$= \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \left( \sum_{\{\mathbf{i}\}} \delta(\mathbf{E} - \mathbf{E}(\mathbf{i})) \right) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E} = \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \Omega(\mathbf{E}, \mathbf{N}, \mathbf{V}) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E}$$

$$\mathbf{Z}(\mathbf{T}, \mathbf{V}, \mathbf{N}) = \int_{\mathbf{E}_0}^{\infty} \Omega(\mathbf{E}, \mathbf{N}, \mathbf{V}) e^{-\beta \mathbf{E}} d\mathbf{E}$$

(tr. Laplace'a rozkładu mikro)

## Przykład: Klasyczny gaz doskonały

$$E \equiv H = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} \quad \vec{p}_j \equiv (p_{x,j}, p_{y,j}, p_{z,j})$$

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3\vec{p}_1 \dots \int d^3\vec{p}_N \int d^3\vec{r}_1 \dots \int d^3\vec{r}_N e^{-\beta H} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{\vec{p}_1^2}{2mk_B T}} d^3\vec{p}_1 \dots \int e^{-\frac{\vec{p}_N^2}{2mk_B T}} d^3\vec{p}_N \\ &= \frac{V^N}{N!} \left( \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N = \frac{V^N}{N!} \frac{(2\pi)^{3N/2}}{\lambda^{3N}} \end{aligned}$$

$$Z(N, V, T) = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right)^N$$

(1) Energia swobodna:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -k_B T \left( N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} - \ln N! \right) \\ &\approx -k_B T \left( N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} - N \ln N + N \right) \\ &= -k_B T N \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + 1 \right) \end{aligned}$$

(2) równanie stanu:

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

$$F \approx -k_B T N \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + 1 \right)$$

(3) entropia:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B N \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + 1 + \frac{3}{2} \right)$$

(4) energia wewnętrzna:

$$U = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T \left( \equiv \frac{3}{2} pV \right) \quad (U \text{ nie zależy od } V)$$

(5)  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B$

**(niezgodne z III zasadą t.  
-nieuwzględnienie efektów  
kwantowych)**