

Capitolul 6

Elemente de fizică statistică

6.1 Introducere

Atunci când se studiază proprietățile unor corpuri macroscopice putem ține seama în mod explicit de structura acestora sau putem face abstracție de ea. Până la sfârșitul secolului trecut nu s-a ținut cont de această structură datorită faptului că fizica era puțin dezvoltată și nu se cunoștea structura materiei. Astfel s-a dezvoltat termodinamica fenomenologică, care așa cum s-a arătat în capitolul anterior, se bazează pe o serie de postulate. Dacă se cunoaște una din funcțiile caracteristice sistemului se pot determina proprietățile macrosocopice ale acestuia. Totuși termodinamica nu poate singură să-și furnizeze aceste funcții deoarece principiile termodinamicii sunt astfel formulate încât să fie independente de structura materiei.

Rezultă că pentru determinarea acestor funcții caracteristice este necesară o metodă de cercetare a corpurilor care să țină seama de structura lor. Există o dificultate esențială a acestei metode. În cazul termodinamicii când facem abstracție de structura corpurilor este nevoie de un număr mic de parametri pentru a caracteriza starea unui corp. Caracterizarea mișcării și aranjării tuturor constituenților (atomi și molecule) necesită cunoașterea unui număr imens de parametri. Dacă se consideră fiecare atom sau moleculă un punct material, pentru a cunoaște starea sistemului ar trebui cunoscute evoluția în timp a poziției și vitezelor acestora, lucru care nu este posibil.

Totuși, trebuie să remarcăm că între valorile parametrilor macroscopici și cei microscopici trebuie să existe anumite relații. Cunoașterea stării microscopice trebuie să determine cunoașterea stării macroscopice. Reciproc

cunoașterea stării macroscopice nu determină în mod unic cunoașterea stării microscopice în sensul că există o mulțime de stări microscopice compatibile cu starea macroscopică dată.

Presupunem că asupra unui anumit sistem termodinamic se efectuează o anumită experiență care-l aduce într-o anumită stare macroscopică dată. Starea microscopică însă nu este determinată și ea poate fi una din stările microscopice compatibile cu starea macroscopică dată. Dacă se repetă experiența nimic nu garantează că se ajunge în aceeași stare microscopică (deși starea macroscopică este aceeași). Rezultă că trebuie luate în considerare multitudinea stărilor microscopice compatibile cu starea macroscopică dată.

Totalitatea stărilor microscopice compatibile cu o stare macroscopică dată formează un colectiv de stări numit *colectiv statistic* sau *colectiv virtual*. Se poate privi colectivul statistic și ca o mulțime de sisteme termodinamice aflate în totalitatea stărilor microscopice ce sunt compatibile cu o stare macroscopică dată.

Se admite că sistemul pe care-l studiem este compus dintr-un număr foarte mare de particule (pot fi considerate particule și anumite conglomerate care în timpul evoluției sistemului nu se modifică și interacționează într-un mod specific). Se presupun cunoscute forțele care se exercită asupra fiecărei particule, atât interne cât și externe și că aceste forțe sunt conservative. Se consideră că întreaga energie a sistemului este de natură mecanică și înglobează energia cinetică a particulelor precum și energia potențială de interacție dintre particulele sistemului, iar legile după care are loc mișcarea sistemului sunt legile mecanicii clasice.

Pentru a formula problema fundamentală a statisticii clasice este necesar să se introducă noțiunea de spațiu al fazelor pe care-l vom mai defini încă o dată. Fie un sistem cu f grade de libertate. Notăm cu q_1, q_2, \dots, q_f coordonatele generalizate și cu p_1, p_2, \dots, p_f impulsurile generalizate. Starea sistemului la un moment dat este determinată de valorile celor f coordonate generalizate și a celor f impulsuri generalizate. Dacă se consideră un spațiu cu $2f$ dimensiuni având ca axe cele f coordonate generalizate și cele f impulsuri generalizate pe care-l numim spațiul fazelor, starea sistemului într-un astfel de spațiu este reprezentată de un punct. Când starea sistemului variază atunci punctul reprezentativ din spațiul fazelor descrie o anumită curbă, pe care o vom numi traiectorie de fază.

Dacă se cunoaște hamiltonianul sistemului atunci evoluția ulterioară a punctului reprezentativ este perfect determinată de ecuațiile canonice și condițiile inițiale $p(t_0), q(t_0)$.

În cazul sistemelor conservative:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

adică energia este o integrală primă a mișcării ceea ce înseamnă că ea se conservă. Această lege admite o interpretare simplă. Să considerăm locul punctelor din spațiul fazelor ce corespund energiei $E = \text{const}$. Cum energia este o funcție de coordonatele generalizate q_1, q_2, \dots, q_f și impulsurile generalizate p_1, p_2, \dots, p_f

$$E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) = \text{const} \quad (6.1)$$

Această ecuație (în analogie cu cazul tridimensional) reprezintă o hiper-suprafață $2f - 1$ dimensională în spațiul fazelor. Rezultă că dacă energia sistemului nu se schimbă, traiectoria punctului va fi o curbă pe această suprafață. Vom considera o restricție și anume că punctele sistemelor fizice nu se pot depărta la infinit unele de altele (deoarece în acest caz am avea de-a face cu sisteme deschise). Aceasta înseamnă că suprafețele de energie constantă nu au pânze care să se extindă la infinit. O suprafață de energie constantă este o suprafață închisă deoarece constituie frontiera regiunii din spațiul fazelor în care se găsesc toate punctele care corespund unor valori a energiei mai mici sau egale cu valoarea dată.

Fie un sistem închis iar A o mărime a sistemului care depinde de coordonatele și impulsurile generalizate. Media temporală a mărimii respective este:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(p, q, t) dt \quad (6.2)$$

unde prin q se înțelege ansamblul variabilelor q_1, q_2, \dots, q_f iar prin p se înțelege ansamblul variabilelor p_1, p_2, \dots, p_f .

Această medie presupune integrarea ecuațiilor de mișcare, lucru care practic este imposibil de realizat datorită numărului imens de particule pe care le au chiar și cele mai simple sisteme. Așa cum s-a discutat anterior chiar dacă starea microscopică a sistemului este bine determinată, starea microscopică nu este determinată, adică poziția punctului reprezentativ în spațiul fazelor nu este univoc determinată.

Pentru o stare microscopică dată numărul stărilor microscopice este foarte mare.

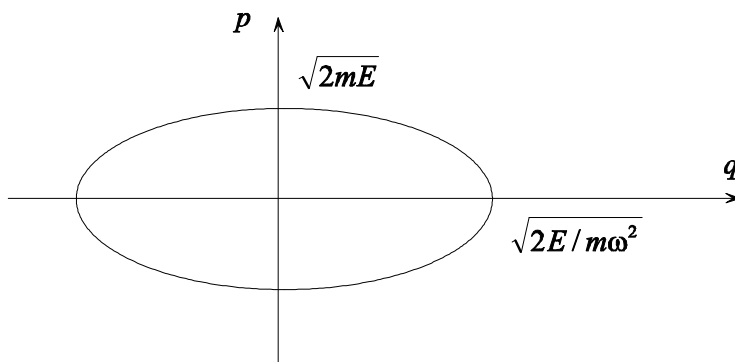


Figura 6.1: Traiectoria generalizată în spațiul fazelor pentru un oscilator armonic

Să considerăm ca exemplu o particulă de masă m care oscilează cu pulsația ω . În acest caz spațiul fazelor este bidimensional. Fixând valoarea energiei E toate stările sistemului se află pe o elipsă (Fig. 6.1).

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{2E/m\omega^2} = 1$$

Această elipsă reprezintă traiectoria punctului reprezentativ în spațiul fazelor. Dacă am impune condiția ca $H \leq E$, atunci toate punctele din interiorul elipsei $H = E$ sunt compatibile cu restricția impusă. În acest caz trebuie remarcat că numărul de stări microscopice este o funcție de energie. Într-adevăr considerând numărul de stări proporțional cu aria elipsei atunci numărul acestora Ω este:

$$\Omega \sim \pi (2mE)^{1/2} \left(\frac{2E}{m\omega^2} \right)^{1/2} \sim E$$

Pentru un sistem de N oscilatori independenți cu hamiltonianul

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right)$$

numărul de stări pentru care $H \leq E$ este:

$$\Omega \sim E^N$$

În acest caz numărul de stări este o funcție rapid crescătoare de E , deoarece pentru un sistem macroscopic $N \sim 10^{22}$.

Se notăm cu $\mathcal{V}(E)$, volumul din spațiul fazelor limitat de suprafața de energie constantă $H(p, q)$. Atunci:

$$\mathcal{V}(E) = \int \cdots \int_{H \leq E} dpdq \quad (6.3)$$

unde cu dp s-a notat $dp_1 dp_2 \dots dp_f$, iar cu dq s-a notat $dq_1 dq_2 \dots dq_f$.

Se observă că $\mathcal{V}(E)$ are dimensiunea unei acțiuni la o putere egală cu numărul gradelor de libertate al sistemului.

Pentru a calcula numărul de stări trebuie să ținem cont că din punct de vedere al mecanicii cuantice impulsul și coordonata satisfac relația de incertitudine:

$$\Delta q \Delta p \geq h \quad (6.4)$$

unde h este constanta lui Planck. În cazul unui sistem cu f grade de libertate

$$\Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_f \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_f \geq h^f \quad (6.5)$$

Din acest motiv nu are sens să se discute localizarea unei stări mecanice într-un volum mai mic decât h^f . Astfel numărul de stări din volumul mărginit de suprafața de energie constantă E este:

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{H \leq E} dpdq \quad (6.6)$$

Se poate astfel defini o densitate de probabilitate (sau o funcție de distribuție) $\rho(p, q)$ care permite exprimarea probabilității ca starea microscopică a sistemului să se afle într-un anumit volum din spațiul fazelor $dpdq$

$$dP = \frac{1}{h^f} \rho(p, q) dqdp = \rho(p, q) d\Omega \quad (6.7)$$

unde

$$d\Omega = \frac{dpdq}{h^f} \quad (6.8)$$

reprezintă numărul de stări din elementul de volum $dpdq$ din spațiul fazelor.

Probabilitatea ca punctul reprezentativ al sistemului să se găsească într-un domeniu D al spațiului fazelor se obține prin integrare pe tot domeniul D .

Deoarece punctul reprezentativ al sistemului se află undeva în spațiul fazelor evenimentul este o certitudine și are probabilitatea egală cu unitatea.

$$\int \cdots \int \rho(p, q) \frac{dpdq}{h^f} = \int \cdots \int \rho(p, q) d\Omega = 1$$

Relația reprezintă condiția de normare a probabilităților.

În continuare se va discuta situația unui sistem ce conține particule identice care au fiecare s grade de libertate. Dacă N este numărul de particule din sistem atunci numărul de grade de libertate al sistemului este:

$$f = Ns \quad (6.9)$$

În mecanica clasică deși particulele sunt discernabile trebuie remarcat că dacă se permută două particule identice între ele, cele două stări ale sistemului sunt identice, deși în spațiul fazelor le corespund puncte diferite. Atunci unei stări mecanice a sistemului i se asociază $N!$ stări mecanice echivalente care se obțin prin cele $N!$ permutări ale celor N particule. Astfel vom asocia acestor $N!$ stări mecanice echivalente o singură stare microscopică. În acest caz numărul de stări microscopice din elementul de volum $dqdp$ din spațiul fazelor este:

$$d\Omega = \frac{1}{N!} \frac{dpdq}{h^{Ns}} \quad (6.10)$$

iar probabilitatea de a găsi sistemul în elementul de volum $dqdp$ din spațiul fazelor se va scrie:

$$dP = \frac{1}{N!h^{Ns}} \rho(p, q) dpdq \quad (6.11)$$

Se observă că relațiile 6.8 și 6.11 din cele două cazuri considerate le putem scrie ca:

$$dP = \rho(p, q) d\Omega \quad (6.12)$$

unde $d\Omega$ este dat de relațiile 6.8 sau 6.10, dependent de situația studiată.

Trebuie subliniat că funcția de distribuție nu depinde de starea inițială a sistemului, influența acesteia fiind complet nesemnificativă în timpul evoluției sistemului.

Pentru a înțelege sensul celor discutate mai sus se presupune un sistem fizic care se aduce într-o stare fizică considerată. Se efectuează această experiență de M ori. De fiecare dată starea microscopică va fi alta, dar va fi compatibilă cu starea macroscopică dată. Fie M_D numărul de stări ale căror puncte reprezentative se află în domeniul D . Raportul M_D/M este frecvență relativă de realizare a stării respective. Când M este foarte mare această frecvență este egală cu probabilitatea de realizare a stării. Aceiași interpretare se obține dacă se lucrează cu un colectiv statistic și se face o experiență cu cele M sisteme. Dacă se cunoaște funcția de distribuție atunci se poate calcula valoarea medie a oricărei mărimi $A(p, q)$ prin înmulțirea valorilor sale cu probabilitatea corespunzătoare și integrând peste tot spațiul fazelor:

$$\langle A \rangle = \int \cdots \int A(p, q) \rho(q, p) d\Omega \quad (6.13)$$

O problemă importantă de rezolvat constă în a se găsi legătura între media temporală și media spațială. Atunci când se efectuează o mediere temporală, aceasta implică considerarea unei succesiuni de poziții ale punctului reprezentativ în timp. Pe de altă parte media spațială se face considerând punctele reprezentative ale ansamblului statistic la un moment dat.

Cele două sisteme de puncte din spațiul reprezentativ nu coincid astfel încât valorile medii nu ar trebui să coincidă. Pentru a depăși această dificultate a fost emisă ipoteza că media temporală coincide cu media spațială (această ipoteză este numită ipoteză ergodică).

La început s-a presupus că traiectoria punctului reprezentativ al sistemului trece prin toate punctele ansamblului virtual. Totuși această ipoteză este în contradicție din punct de vedere matematic cu proprietățile curbelor.

Ipoteza ergodică nu a putut să fie demonstrată decât în anumite situații particulare. O soluție a fost sugerată în 1938 de R. Tolman. El consideră că un ansamblu statistic cărui îi sunt precizați parametri macroscopici este caracterizat din punct de vedere dinamic doar parțial. Rezultă că atunci când se dorește cunoașterea modului de distribuție al punctelor reprezentative trebuie să se considere un nou principiu și anume acela al ipotezei probabilităților apriori egale pentru toate punctele din spațiul fazelor.

În concluzie problema fundamentală a statisticii constă în determinarea funcției de distribuție pentru sistemul considerat.

6.1.1 Teorema Liouville

Fie un domeniu D_0 din spațiul fazelor care corespunde unui ansamblu statistic la momentul inițial. Când are loc un fenomen fizic punctele ansamblului statistic evoluează în timp astfel că la momentul t acestea vor ocupa un nou domeniu D_1 . Teorema lui Liouville afirmă că *volumul în spațiul fazelor a domeniului D_1 este egal cu volumul lui D_0 , sau într-o altă formulare volumul din spațiul fazelor este un invariant al mișcării*. Acest fapt se exprimă prin egalitatea:

$$dpdq = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} dp_0 dq_0 \quad (6.14)$$

unde $p = p(t)$, $q = q(t)$, $p_0 = p(0)$, $q_0 = q(0)$, iar $\partial(p, q) / \partial(p_0, q_0)$ este Jacobianul transformării.

Pentru a demonstra teorema lui Liouville trebuie arătat că Jacobianul transformării este egal cu unitatea.

Fie $A(p, q)$ o mărime ce nu depinde explicit de timp.

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = -iLA \quad (6.15)$$

unde :

$$L = i \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \right) \quad (6.16)$$

este operatorul lui Liouville. Soluția formală a ecuației 6.15 este:

$$A(t) = [\exp(-iLt)] A_0 \quad (6.17)$$

În particular:

$$p(t) = [\exp(-iLt)] p_0 \quad (6.18)$$

$$q(t) = [\exp(-iLt)] q_0 \quad (6.19)$$

Atunci:

$$\frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \frac{\partial(e^{-iLt}p_0, e^{-iLt}q_0)}{\partial(p_0, q_0)}$$

$$\frac{\partial(p, q)}{\partial(p_0, q_0)} = \begin{pmatrix} e^{-iLt} & 0 \\ 0 & e^{-iLt} \end{pmatrix} = 1 \quad (6.20)$$

În expresia 6.20 s-a ținut seama că pentru orice constantă:

$$e^{-iLt}\alpha = \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-iLt)^n}{n!} \right] \alpha = \alpha$$

6.1.2 Ecuația Liouville

Vom arăta că funcția de distribuție $\rho(p, q, t)$ satisface ecuația:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \quad (6.21)$$

unde :

$$\{H, \rho\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) \quad (6.22)$$

Pentru a demonstra această teoremă se observă că pentru un domeniu infinit de mic există o egalitate între frecvența relativă dM/M de a găsi punctele reprezentative ale colectivului statistic în volumul $dpdq$ din spațiul fazelor (dM reprezintă numărul de puncte care se găsesc în volumul considerat, iar M este numărul total de puncte al colectivului virtual) și probabilitatea $\rho(p, q) d\Omega$ ca un punct să se găsească în volumul $dpdq$. În timp, cele dM puncte reprezentative se deplasează în spațiul fazelor și vor ocupa la momentul t' volumul $dp'dq'$. Atunci:

$$\frac{dM}{M} = \rho(p, q) d\Omega = \rho(p', q') d\Omega' \quad (6.23)$$

Conform teoremei lui Liouville volumul din spațiul fazelor rămâne invariant. Atunci:

$$\rho(p, q) = \rho(p', q') \quad (6.24)$$

Considerând t' un moment de timp infinit de apropiat de t , adică $t' = t + dt$ se poate scrie:

$$p' = p(t') = p(t + dt) = p(t) + \dot{p}dt \quad (6.25)$$

$$q' = q(t') = q(t + dt) = q(t) + \dot{q}dt \quad (6.26)$$

Egalitatea 6.24 devine:

$$\begin{aligned} \rho(p, q, t) &= \rho[p(t) + \dot{p}dt, q(t) + \dot{q}dt, t] \\ \rho(p, q, t) &= \rho(p, q, t) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i dt + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i dt + \frac{\partial \rho}{\partial t} dt \\ \rho(p, q, t) &= \rho(p, q, t) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} dt - \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} dt + \frac{\partial \rho}{\partial t} dt \end{aligned} \quad (6.27)$$

de unde rezultă egalitatea 6.21.

6.1.3 Fluctuații

În fizica microscopică mărimile ce caracterizează un sistem aflat în stările de echilibru sunt perfect determinate. Totuși din punct de vedere al structurii corpurilor mărimile respective sunt mărimi aleatorii deoarece pentru calcularea lor se face o mediere în spațiul fazelor. Această contradicție duce la concluzia că legile statisticii sunt de așa natură încât abaterile mari de la valoarea medie sunt extrem de puțin probabile. Dacă se măsoară cu precizie mărimile macroscopice se pot pune în evidență mici abateri de la valoarea medie, denumite fluctuații. Matematic vom defini abaterea de la valoarea medie a mărimii respective ca $A(p, q) - \langle A \rangle$. Dacă se face pur și simplu o medie a acestei mărimi rezultatul este nul. Din acest motiv se calculează o medie a pătratelor abaterilor. Această medie se numește abatere pătratică medie și este o măsură a mărimii fluctuațiilor mărimii respective. Ținând seama de 6.13 rezultă:

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \dots \int [A(p, q) - \langle A \rangle]^2 \rho(p, q) d\Omega \quad (6.28)$$

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \int \cdots \int A^2(p, q) d\Omega - 2 \langle A \rangle \int \cdots \int A(p, q) d\Omega + \langle A \rangle^2 \int \cdots \int d\Omega$$

sau

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - 2 \langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2$$

și în final

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (6.29)$$

S-a ales medierea în spațiul fazelor deoarece conform ipotezei lui Gibbs o mediere temporală se poate înlocui cu o mediere spațială.

6.1.4 Stările de echilibru

Așa cum s-a discutat anterior problema mecanicii statistice constă în găsirea funcției de distribuție $\rho(p, q)$ la momentul când sunt specificate condițiile în care se află sistemul. Nu există reguli generale pentru aflarea acestei funcții însă există un caz în care se poate soluționa problema. Acesta este cazul echilibrului termodinamic în care starea persistă atâta timp cât condițiile exterioare nu se schimbă. În termodinamică proprietățile sistemului aflat în starea de echilibru se pot obține dacă se cunosc ecuațiile de stare. Există două posibilități de obținere a ecuațiilor de stare: fie pe cale experimentală, fie pe baza unor considerente de fizică statistică (în cadrul căreia obținerea mărimilor se face pornindu-se de la un anumit model al structurii sistemului considerat).

În stările de echilibru valorile mărimilor macroscopice nu variază în timp. Aceasta înseamnă că funcția de distribuție nu depinde explicit de timp, adică $\partial\rho/\partial t = 0$. Atunci din ecuația Liouville rezultă:

$$\{H, \rho\} = 0 \quad (6.30)$$

Această ecuație arată că la echilibru funcția de distribuție depinde numai de integralele prime ale mișcării (este ea însăși o integrală primă a mișcării).

Deoarece mediile calculate trebuie să se bucure de proprietatea de aditivitate, integralele prime de care depinde funcția de distribuție trebuie să fie aditive. Pentru un sistem izolat constantele de mișcare care se bucură de această proprietate sunt: hamiltonianul (care coincide cu energia în cazul

sistemelor conservative), impulsul și momentul cinetic. Deoarece se poate alege un sistem de referință în care impulsul și momentul cinetic să fie nule atunci *funcția de distribuție nu depinde decât de hamiltonian* (și evident de numărul de particule).

Faptul că funcția de distribuție depinde numai de hamiltonianul sistemului apare ca o ipoteză și se încadrează în teoria ergodică.

6.2 Distribuția microcanonică

6.2.1 Expresia distribuției microcanonice

Așa cum s-a discutat în paragraful anterior funcția de distribuție depinde de H (hamiltonianul sistemului) care în cazul sistemelor în care forțele sunt conservative este chiar energia sistemului.

Se consideră pentru început un sistem izolat care se află în echilibru termodinamic. Acestui sistem îi corespunde un colectiv statistic numit ansamblu microcanonic. Sistemul este caracterizat prin numărul de particule N și volumul V . Atunci energia sistemului este bine determinată și $H = E$.

Din acest motiv funcția de distribuție are un caracter singular fiind nulă în tot spațiul fazelor cu excepția punctelor de pe hipersuprafața $H(p, q) = E$. Pe de altă parte ea trebuie să satisfacă condiția de normare.

$$\int \dots \int \rho(p, q) d\Omega = 1 \quad (6.31)$$

Pentru a nu lucra cu funcții singulare se admite că energia este determinată până la o abatere foarte mică:

$$\Delta E \ll E \quad (6.32)$$

Deoarece sistemul este izolat, este plauzibil să presupunem că toate stările microscopice compatibile cu condițiile date au posibilități egale de realizare, adică ele se realizează cu aceiași probabilitate. Atunci:

$$\rho(p, q) = \rho(H) = \begin{cases} C & E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{în rest} \end{cases} \quad (6.33)$$

Valoarea constantei C se determină din condiția de normare. În acest caz singura contribuție diferită de zero este cea dată de regiunea cuprinsă între

suprafețele de energii E și $E + \Delta E$. Pentru a simplifica notațiile se introduce funcția:

$$\Delta(x) = \begin{cases} 1 & 0 \leq x \leq \Delta E \\ 0 & \text{în rest} \end{cases} \quad (6.34)$$

Astfel condiția de normare devine:

$$C \int \cdots \int_{E < H \leq E + \Delta E} d\Omega = 1 \quad (6.35)$$

Deoarece constanta C iese de sub semnul integralei trebuie calculat numărul de stări ale sistemului al cărui punct reprezentativ se află în spațiul fazelor cuprins între cele două suprafețe de energie constantă. Se notează cu $\Omega(E)$ numărul de stări din interiorul volumului mărginit de suprafața de energie constantă E .

$$\int \cdots \int_{E < H \leq E + \Delta E} d\Omega = \Omega(E + \Delta E) - \Omega(E) \quad (6.36)$$

Cum ΔE este foarte mic:

$$\Omega(E + \Delta E) - \Omega(E) \cong \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Delta E \quad (6.37)$$

Se notează de asemenea

$$\Omega'(E) = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \quad (6.38)$$

Din relația 6.35 rezultă:

$$C = \frac{1}{\Omega'(E) \Delta E} \quad (6.39)$$

Astfel funcția de distribuție are forma:

$$\rho(H) = \frac{1}{\Omega'(E) \Delta E} \Delta(H - E) \quad (6.40)$$

Această expresie poartă denumirea de funcție de distribuție microcanonică clasică.

Cu ajutorul funcției de distribuție se poate calcula valoarea medie pe ansamblul virtual a oricărei variabile dinamice a sistemului:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega'(E) \Delta E} \int \cdots \int_{E < H \leq E + \Delta E} A d\Omega \quad (6.41)$$

sau

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega'(E) \Delta E} \left[\int \cdots \int_{H \leq E + \Delta E} A d\Omega - \int \cdots \int_{H \leq E} A d\Omega \right] \quad (6.42)$$

$$\langle A \rangle = \frac{\Delta E}{\Omega'(E) \Delta E} \frac{\partial}{\partial E} \int \cdots \int_{H \leq E} A d\Omega = \frac{1}{\Omega'(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int \cdots \int_{H \leq E} A d\Omega \quad (6.43)$$

Se observă că în această expresie ΔE nu mai apare așa încât valoarea medie corespunde cazului când ΔE tinde la zero.

6.2.2 Interpretarea statistică a entropiei

Pentru a stabili legătura cu termodinamica se consideră două sisteme în contact direct. Peretele separator este rigid și nu permite trecerea particulelor dintr-o parte în alta. În plus ansamblul celor două sisteme este izolat de exterior.

Hamiltonianul celor două sisteme este:

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} \quad (6.44)$$

unde H_{12} este hamiltonianul de interacție dintre cele două sisteme. Presupunem că H_{12} este extrem de mic și poate fi neglijat în calcule. Totuși el există și este absolut necesar pentru stabilirea echilibrului dintre cele două sisteme.

În termodinamică dacă se ajunge la echilibru, H_1 și H_2 au valori bine determinate. În fizica statistică ele sunt însă mărimi aleatorii, deoarece starea de echilibru nu este o stare statică în care mărimile nu mai variază în timp. Trebuie remarcat că pentru H_1 și H_2 există anumite valori extrem de probabile și că orice abatere de la ele este puțin probabilă. Vor trebui determinate funcțiile de distribuție pentru mărimile H_1 și H_2 . Cum în condiții de echilibru

$$H = H_1 + H_2 = \text{const} \quad (6.45)$$

putem să ne fixăm atenția asupra lui H_1 . Presupunem ca și în cazul anterior că energia sistemului reunit poate lua valori în intervalul E , $E + \Delta E$. Atunci densitatea de probabilitate pentru sistemul total are expresia dată de relația 6.33, iar probabilitatea ca punctul respectiv să fie în intervalul delimitat de cele două suprafețe de energie constantă este:

$$dP = C d\Omega = C d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (6.46)$$

unde $d\Omega_1$ este numărul de stări corespunzător primului sistem iar $d\Omega_2$ este numărul de stări al celui de-al doilea sistem. Ne interesează în continuare probabilitatea ca starea primului sistem să se găsească în elementul de volum $d\Omega_1$ indiferent de starea sistemului al doilea. Pentru aceasta se integrează peste toate elementele de volum $d\Omega_2$. Cum energia primului sistem o considerăm fixată atunci:

$$E - E_1 \leq E_2 \leq E + \Delta E - E_1 \quad (6.47)$$

iar probabilitatea considerată este:

$$dP = C d\Omega_1 \int \dots \int d\Omega_2 \quad (6.48)$$

$$dP = C d\Omega_1 \frac{\partial \Omega_2(E - E_1)}{\partial E} \Delta E \quad (6.49)$$

Cum valoarea constantei de normare este data de relația 6.39 rezultă:

$$dP = \frac{1}{\Omega'(E)} \frac{\partial \Omega_2(E - E_1)}{\partial E} d\Omega_1 \quad (6.50)$$

Pentru a determina probabilitatea ca energia primului sistem să fie cuprinsă între valorile E_1 și $E_1 + dE_1$ se integrează expresia de mai sus pe toate elementele de volum $d\Omega_1$ pentru care energia variază în intervalul E_1 și $E_1 + dE_1$. Se ține cont că:

$$\int \dots \int_{E_1 \leq E \leq E_1 + dE_1} d\Omega_1 = \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} dE_1 \quad (6.51)$$

Această probabilitate o vom nota cu dP_1 și este dată de:

$$dP_1 = \frac{1}{\Omega'(E)} \frac{\partial \Omega_2(E - E_1)}{\partial E} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} dE_1 \quad (6.52)$$

Se face ipoteza că sistemele considerate sunt sisteme cu un mare număr de grade de libertate. Atunci funcțiile $\partial\Omega_2/\partial E$ și $\partial\Omega_1/\partial E_1$ sunt funcții rapid variabile. Când $\partial\Omega_1/\partial E_1$ crește, $\partial\Omega_2/\partial E$ scade și invers. Prin urmare produsul

$$\frac{\partial\Omega_2(E - E_1)}{\partial E} \frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1} = \Omega'_1 \Omega'_2$$

are un maxim foarte pronunțat pentru o anumită valoare a lui E_1 . Maximul se obține anulând derivata logaritmului acestei expresii:

$$\frac{d}{dE_1} \ln(\Omega'_1 \Omega'_2) = 0 \quad (6.53)$$

În 6.53 notația cu prim indică prima derivată în raport cu energia. Obținem:

$$\frac{d \ln \Omega'_1}{dE_1} + \frac{d \ln \Omega'_2}{dE_1} = 0 \quad (6.54)$$

dar

$$\frac{d \ln \Omega'_2}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega'_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = - \frac{d \ln \Omega'_2}{dE_2} \quad (6.55)$$

deoarece $E_2 = E - E_1$.

Atunci:

$$\frac{d \ln \Omega'_1}{dE_1} - \frac{d \ln \Omega'_2}{dE_2} = 0 \quad (6.56)$$

sau:

$$\frac{d \ln \Omega'_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega'_2}{dE_2} \quad (6.57)$$

Deoarece

$$d\Omega_1 = \frac{d\Omega_1}{dE_1} dE_1 \quad (6.58)$$

expresia $d\Omega_1/dE_1$ poate fi interpretată ca o densitate de stări microscopice.

Relația 6.57 arată că derivata în raport cu energia a logaritmului densității de stări este aceeași pentru toate sistemele care sunt în contact. Deoarece numărul de particule a celor două sisteme nu se modifică se deduce că la

echilibru această derivată trebuie să fie o funcție numai de temperatura absolută a sistemului, temperatura fiind mărimea care caracterizează echilibrul termic. Atunci:

$$\frac{d \ln \Omega'}{dE} = \beta(T) \quad (6.59)$$

sau:

$$d \ln \Omega' = \beta(T) dE \quad (6.60)$$

Deoarece s-a presupus că peretele separator este diaterm atunci dE are semnificația unei cantități de caldură, adică:

$$dE = \delta Q \quad (6.61)$$

Rezultă:

$$d \ln \Omega' = \beta(T) \delta Q \quad (6.62)$$

Din această ultimă relație rezultă ca $\beta(T)$ este un factor integrant al cantității de căldură elementare. Acest factor integrant este până la o constantă egal cu $1/T$. Se admite că:

$$\beta(T) = \frac{1}{k_B T} \quad (6.63)$$

unde k_B este constanta lui Boltzmann.

Pe baza acestor considerații se poate introduce entropia sistemului ca fiind dată de:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{d \ln \Omega'}{T \beta(T)} T = k_B d \ln \Omega' \quad (6.64)$$

Se integrează și rezultă:

$$S = k_B \ln \Omega'(E) + \text{const} \quad (6.65)$$

6.2.3 Aplicații ale distribuției microcanonice la gazul ideal monoatomic

Se asimilează gazul ideal monoatomic cu un sistem de N puncte materiale care se află într-un volum V între care nu se exercită forțe de interacțiune.

Aceasta înseamnă că moleculele nu se pot mișca complet liber în sensul că pereții acționează cu forțe repulsive când moleculele vin în contact cu aceștia.

Deoarece nu există forțe de interacție între molecule energia potențială de interacție este nulă.

Se aleg ca variabile canonice q_i și p_i coordonatele și impulsurile carteziene. Atunci hamiltonianul acestui sistem este:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (6.66)$$

unde m este masa unei molecule.

Pentru a determina entropia sistemului trebuie să se calculeze numărul de stări din interiorul hipersuprafeței de energie E din spațiul fazelor.

$$\Omega = \int \dots \int \frac{dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}}{N! h^{3N}} \quad (6.67)$$

deoarece orice particulă are trei grade de libertate de translație.

Integrarea asupra elementului de volum $dq_1 dq_2 dq_3$ dă chiar volumul V , deoarece acestea sunt coordonatele carteziene ale primei particule. Se procedează în același mod și cu coordonatele carteziene ale celorlalte particule. Relația 6.67 devine:

$$\Omega = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \dots \int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad (6.68)$$

Integrarea după impulsuri se efectuează pentru valorile ce îndeplinesc condiția

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E \quad (6.69)$$

sau

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE \quad (6.70)$$

În spațiul impulsurilor, aceste puncte sunt situate la o distanță de origine cel mult egală cu $\sqrt{2mE}$, adică ocupă volumul unei sfere de rază $\sqrt{2mE}$. Nu se va calcula explicit acest volum ci va fi evaluat făcând următoarele considerații. Deoarece aria unui cerc este proporțională cu pătratul razei,

volumul sferei este proporțional cu puterea a treia, atunci într-un spațiu $3N$ dimensional volumul sferei este proporțional cu R^{3N} . Atunci:

$$\Omega = \frac{C_1 V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}}}{N! h^{3N}} = \frac{C V^N E^{\frac{3N}{2}}}{N! h^{3N}} \quad (6.71)$$

Derivând:

$$\Omega' = \frac{\partial \Omega}{\partial E} = \frac{3N}{2N! h^{3N}} C V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (6.72)$$

Rezultă:

$$S = k_B \ln \Omega' = k_B \ln \frac{3C}{2} + N k_B \ln \frac{V}{h^3} + k_B \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E - \ln (N-1)! \quad (6.73)$$

Cum numărul de molecule este foarte mare se poate scrie:

$$\frac{3N}{2} - 1 \approx \frac{3N}{2} \quad ; \quad N - 1 \approx N \quad (6.74)$$

Utilizând formula lui Stirling

$$\ln N! \approx N \ln \frac{N}{e} \quad (6.75)$$

relația 6.73 se scrie:

$$S = k_B \ln \frac{3C}{2} + k_B N \ln \frac{V}{h^{3N}} + \frac{3N k_B}{2} \ln E - N \ln \frac{N}{e} \quad (6.76)$$

Din această relație se pot deduce proprietățile sistemului:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{3N k_B}{2E} \quad (6.77)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} = \frac{k_B N}{V} \quad (6.78)$$

În relația de mai sus E este de fapt energia internă U din termodinamică, deoarece gazul ideal are doar energie cinetică de translație.

Astfel se obțin ecuațiile de stare:

$$E = \frac{3}{2} k_B N T \quad (6.79)$$

și

$$pV = k_B NT \quad (6.80)$$

6.3 Distribuția canonică

6.3.1 Expresia distribuției canonice

Utilizarea distribuției microcanonice este destul de incomodă deoarece obținerea numărului de microstări este extrem de anevoioasă pentru diferite sisteme. Această distribuție se folosește pentru deducerea relațiilor de bază din fizica statistică. La distribuția microcanonică s-a ajuns admițând că la echilibru sistemul are o energie bine determinată fapt care este valabil pentru sistemele izolate. Studiul făcut arată ca subsistemele 1 și 2 care nu sunt izolate ci doar în contact termic unul cu altul ating o stare de echilibru în care energiile E_1 și E_2 nu mai au valori bine determinate și pot admite fluctuații extrem de mici. Aceasta conduce la ideea de a studia starea de echilibru a unui sistem în contact cu un termostat (rezervor termic). Se consideră că sistemul 1 este sistemul pe care-l vom studia iar sistemul 2 este termostatul. Probabilitatea pentru ca punctul reprezentativ al sistemul 1 să se găsească în elementul de volum $dq_1 dp_1$ din spațiul fazelor indiferent de starea în care se găsește termostatul 2 este dată de expresia:

$$dP = C \Omega'_2(E - E_1) d\Omega_1 = \rho d\Omega_1 \quad (6.81)$$

unde C este o constantă.

Dar din ecuația:

$$S_2 = k_B \ln \Omega'_2(E - E_1) \quad (6.82)$$

rezultă:

$$\Omega'_2(E - E_1) = \exp \left[\frac{S_2(E - E_1)}{k_B} \right] \quad (6.83)$$

unde E este energia totală a sistemului format din sistem și termostat. Deoarece termostatul este un rezervor foarte mare de energie $E_1 \ll E$ (energia sistemului 1 este foarte mică în raport cu energia termostatului) se poate scrie:

$$S_2(E - E_1) = S_2(E) - \frac{\partial S_2(E)}{\partial E} E_1 \quad (6.84)$$

unde

$$\frac{\partial S_2(E)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (6.85)$$

iar T este temperatura termostatului. Dacă se ține cont de relațiile 6.81, 6.84 și 6.85 se poate exprima funcția de distribuție astfel:

$$\rho = C \exp \left[\frac{S_2(E)}{k_B} \right] \exp \left(-\frac{E_1}{k_B T} \right) \quad (6.86)$$

Expresia de mai sus capătă o formă mai simplă dacă înglobăm factorul $\exp[S_2(E)/k_B]$ în constantă, deoarece aceasta se referă la termostat. Se exprimă E_1 în funcție de variabilele canonice și se notează $E_1 = H(p, q)$. Atunci funcția de distribuție devine:

$$\rho = C \exp \left[-\frac{H(p, q)}{k_B T} \right] \quad (6.87)$$

unde constanta se determină din condiția de normare. Rezultă:

$$C = \frac{1}{\int \cdots \int \exp \left[-\frac{H(p, q)}{k_B T} \right] d\Omega} \quad (6.88)$$

Deoarece sistemul se află la T , V , N fixați, constanta de normare va depinde de acești parametri. Inversa ei se notează cu $Z(T, V, N)$:

$$Z(T, V, N) = \int \cdots \int \exp \left[-\frac{H(p, q)}{k_B T} \right] d\Omega \quad (6.89)$$

Ea poartă numele de sumă de stare, sau funcție de partiție. Atunci funcția de distribuție este:

$$\rho = \frac{1}{Z(T, V, N)} \exp \left[-\frac{H(p, q)}{k_B T} \right] \quad (6.90)$$

Aceasta este funcție de distribuție canonică iar ansamblul respectiv poartă numele de ansamblu canonic.

Discuția de până acum a fost făcută în ipoteza că energia sistemului variază continuu. Atunci probabilitatea ca sistemul să se găsească într-o regiune din spațiul fazelor este:

$$dP = C \exp \left[-\frac{H(p, q)}{k_B T} \right] d\Omega \quad (6.91)$$

unde $d\Omega$ este dat de una din expresiile 6.8 sau 6.10.

Vom considera situația în care sistemul poate exista doar în stările discrete de energie $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$. În acest caz probabilitatea ca sistemul să se afle în starea de energie E_n este:

$$P_n = C \exp \left(-\frac{E_n}{k_B T} \right) \quad (6.92)$$

Constanta de normare se determină din condiția de normare:

$$\sum_n P_n = 1 \quad (6.93)$$

Atunci funcția de partiție este:

$$Z = \sum_n \exp \left(-\frac{E_n}{k_B T} \right) \quad (6.94)$$

6.3.2 Interpretarea mărimilor termodinamice

Odată determinată funcția de distribuție se pot deduce proprietățile sistemelor deoarece se pot calcula valorile medii ale mărimilor caracteristice. Ca exemplu se consideră energia sistemelor conservative: aceasta este dată chiar de hamiltonianul sistemului. Energia internă a sistemului se calculează astfel:

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int H \exp \left(-\frac{H}{k_B T} \right) d\Omega \quad (6.95)$$

Parametrii de forță sunt definiți prin relațiile:

$$A_i = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int \frac{\partial H}{\partial a_i} \exp \left(-\frac{H}{k_B T} \right) d\Omega \quad (6.96)$$

Notând

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (6.97)$$

se poate scrie funcția de partiție astfel:

$$Z = Z(\beta, T) = \int \cdots \int \exp(-\beta H) d\Omega \quad (6.98)$$

Atunci:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int \cdots \int H \exp(-\beta H) d\Omega \quad (6.99)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial a_i} = -\beta \int \cdots \int \frac{\partial H}{\partial a_i} \exp(-\beta H) d\Omega \quad (6.100)$$

Energia internă, parametrii de poziție și entropia sistemului se exprimă cu ajutorul funcției de partiție a sistemului:

Din 6.95 și 6.99 rezultă:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int \cdots \int H \exp(-\beta H) d\Omega = -ZU \quad (6.101)$$

sau

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (6.102)$$

iar din relațiile 6.96 și 6.100:

$$A_i = -\frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial a_i} \right) \quad (6.103)$$

Astfel:

$$A_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial a_i} \ln Z \quad (6.104)$$

Entropia sistemului se deduce considerând $\ln Z = \ln Z(\beta, a_i)$; prin diferențiere:

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_i \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i} da_i \quad (6.105)$$

sau

$$d \ln Z = -U d\beta - \sum_i \beta A_i da_i \quad (6.106)$$

dar:

$$d \ln Z = -U d\beta - \beta \delta L = -d(U\beta) + \beta (dU - \delta L) \quad (6.107)$$

de unde:

$$d \ln Z = -d \left(\frac{U}{k_B T} \right) + \frac{\delta Q}{k_B T} \quad (6.108)$$

De aici rezultă:

$$S = k_B \ln Z + \frac{U}{T} \quad (6.109)$$

sau

$$\ln Z = -\frac{U - TS}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} \quad (6.110)$$

Relația de mai sus leagă energia liberă de funcția de partiție. Relația se mai poate scrie:

$$Z = \exp \left(-\frac{F}{k_B T} \right) \quad (6.111)$$

Atunci funcția de distribuție este:

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{H}{k_B T} \right) = \exp \left(\frac{F - H}{k_B T} \right) \quad (6.112)$$

De aici:

$$\ln \rho = \frac{F - H}{k_B T} \quad (6.113)$$

Se observă că relația de mai sus conține mărimi microscopice și macroscopice. Mediind 6.113 se obține:

$$\langle \ln \rho \rangle = \frac{F - \langle H \rangle}{k_B T} = \frac{F - U}{k_B T} = -\frac{S}{k_B} \quad (6.114)$$

de unde rezultă:

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle \quad (6.115)$$

sau:

$$S = -k \int \dots \int \rho \ln \rho d\Omega \quad (6.116)$$

În cazul în care energia sistemului ia valori discrete probabilitatea ca sistemul să se afle în starea de energie E este:

$$P = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{F - E}{k_B T}\right) \quad (6.117)$$

Logaritmând:

$$\ln P = \frac{F - E}{k_B T} \quad (6.118)$$

și mediind:

$$\langle \ln P \rangle = \frac{F - \langle E \rangle}{k_B T} = \frac{F - U}{k_B T} = -\frac{S}{k_B} \quad (6.119)$$

rezultă relația lui Boltzmann:

$$S = -k_B \langle \ln P \rangle \quad (6.120)$$

Relația lui Boltzmann arată că entropia este proporțională cu logaritmul probabilității de realizare a stării respective.

6.3.3 Fluctuația energiei

Se definește fluctuația mărimii A ca fiind rădăcina pătrată din abaterea pătratică medie:

$$\sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle} = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle^{1/2} = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)^{1/2} \quad (6.121)$$

Pentru a calcula fluctuațiile energiei se observă că:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (6.122)$$

Dar:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \int \cdots \int H \exp(-\beta H) d\Omega = \left[-\frac{1}{Z} \int \cdots \int H \exp(-\beta H) d\Omega \right] Z \quad (6.123)$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \langle H \rangle \quad (6.124)$$

sau

$$U = \langle H \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (6.125)$$

Derivând încă o dată relația 6.123 se obține:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \int \cdots \int H^2 \exp(-\beta H) d\Omega = Z \langle H^2 \rangle \quad (6.126)$$

Ținând cont de relațiile 6.124 și 6.126 relația 6.122 devine:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \langle (\Delta H)^2 \rangle \quad (6.127)$$

Pe de altă parte din relația 6.110 rezultă $\ln Z = -\beta F$ iar prin derivare de două ori în raport cu β se obține:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (-\beta F) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-F - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right) \quad (6.128)$$

Se observă că:

$$\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{\partial \beta / \partial T} = -T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (6.129)$$

Cum:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = S$$

rezultă:

$$\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = -TS \quad (6.130)$$

Atunci :

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (-F - TS) = \frac{\partial (-U)}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_V \quad (6.131)$$

unde C_V este capacitatea calorică a sistemului la volum constant. Rezultă că fluctuația relativă este:

$$\sqrt{\langle (\Delta H)^2 \rangle} = \sqrt{k_B T^2 C_V} \quad (6.132)$$

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta H)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle H \rangle} \quad (6.133)$$

Cum pentru un sistem termodinamic alcătuit din N particule $C_V \sim N$ și $\langle H \rangle \sim N$, atunci:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta H)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (6.134)$$

De exemplu numărul de molecule de gaz la presiune normală dintr-un centrimetru cub este de ordinul 10^{18} . Atunci $\Delta H / \langle H \rangle \sim 10^{-9}$.

Se observă că în sistemele macroscopice fluctuația relativă a energiei este neglijabilă, adică energia variază insesizabil în jurul valorii energiei medii.

6.3.4 Aplicații ale distribuției canonice la gazul ideal

Gazul ideal este alcătuit din particule care nu interacționează (datorită unui grad înalt de rarefiere) așa încât hamiltonianul sistemului este:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (6.135)$$

iar numărul de grade de libertate este $f = 3N$

Atunci:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int \exp(-\beta H) dpdq \quad (6.136)$$

Se integrează după variabilele de poziție și se obține V^N . Atunci:

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[\sum_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) dp_i \right] \quad (6.137)$$

sau

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp \right]^{3N} \quad (6.138)$$

Rezultă:

$$Z = \frac{V^N (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}}}{N!h^{3N}} \quad (6.139)$$

Energia liberă este:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z \quad (6.140)$$

Se ține cont de formula lui Stirling și rezultă:

$$F = -Nk_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{eV}{N} \right] \quad (6.141)$$

Dacă se cunoaște energia liberă se pot determina toate proprietățile sistemului. Astfel, entropia sistemului este dată de:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk_B \ln \left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{eV}{N} \right] + \frac{3}{2} Nk_B \quad (6.142)$$

Din 6.141 și 6.142 rezultă energia internă a gazului perfect:

$$U = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (6.143)$$

Presiunea se obține prin derivarea energiei libere în raport cu volumul:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B T}{V} \quad (6.144)$$

Aceasta este o ecuație termică de stare, cunoscută și sub denumirea de legea gazelor perfecte.

6.3.5 Legea de distribuție Maxwell - Boltzmann

Fie un sistem de N particule care nu interacționează între ele însă care interacționează cu diverse câmpuri externe. Atunci hamiltonianul sistemului conține pe lângă termenii datorati energiei cinetice a particulelor și energia potențială de interacție.

$$H = \sum_{i=1}^N E_{ci} + \sum_{i=1}^N E_{pi} \quad (6.145)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^N E_{pi} = \sum_{i=1}^N H_i \quad (6.146)$$

În conformitate cu distribuția canonică funcția de distribuție a sistemului este:

$$\rho = C \exp \left(-\frac{H}{k_B T} \right) \quad (6.147)$$

unde C este o constantă.

Astfel probabilitatea ca particulele să aibă componentele impulsului în intervalele $(p_{xi}, p_{xi} + dp_{xi})$, $(p_{yi}, p_{yi} + dp_{yi})$, $(p_{zi}, p_{zi} + dp_{zi})$ și să fie localizate în elementele de volum: $dx_i dy_i dz_i$ este:

$$dP = C \exp \left(-\frac{H}{k_B T} \right) \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i \prod_{i=1}^N dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \quad (6.148)$$

Din această formulă se observă că probabilitatea de a găsi particula o particulă i în elementul de volum din spațiul fazelor $dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}$ este independentă de pozițiile și impulsurile celorlalte particule. Pentru aceasta se integrează după coordonatele carteziene și după componentele impulsurilor celorlalte particule din sistem. Renunțând la indicele i se obține probabilitatea ca o particulă să se găsească în volumul $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ din spațiul fazelor. Se introduce rezultatul integrării într-o constantă, și se obține legea de distribuție Maxwell Boltzmann:

$$dP = C \exp \left(-\frac{H}{k_B T} \right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (6.149)$$

unde H este hamiltonianul unei singure particule:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + E_p(x, y, z) \quad (6.150)$$

Legea de distribuție Boltzmann se obține atunci când interesează probabilitatea de localizare a particulei indiferent de impulsul ei. Se integrează ?? după impulsuri și se obține pentru probabilitatea de localizare expresia:

$$dP = C \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dx dy dz \quad (6.151)$$

Trebuie remarcat că prin integrare se obțin alte constante care împreună cu constanta inițială dau o nouă constantă. Noua constantă se poate determina exact dacă se aplică condiția de normare.

$$C = \frac{1}{\iiint_V \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dx dy dz} \quad (6.152)$$

unde V este volumul sistemului.

Atunci probabilitatea corespunzătoare este:

$$dP = \frac{\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dx dy dz}{\iiint_V \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dx dy dz} \quad (6.153)$$

O aplicație utilă a acestei distribuții este determinarea în funcție de poziție a concentrației de molecule a unui gaz perfect în câmp gravitațional. Pentru a o deduce, se consideră un cilindru cu aria bazei egală cu S . Energia potențială a unei molecule în câmpul gravitațional este:

$$E_p = mgz \quad (6.154)$$

unde am considerat axa Oz ca axă verticală. Atunci probabilitatea ca particula să se afle în elementul de volum $dx dy dz$ este:

$$dP = C \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dx dy dz \quad (6.155)$$

Se integrează după $dx dy$ și se obține ca rezultat suprafața S . Probabilitatea ca particula să se afle între cotele z și $z + dz$ este:

$$dP = C \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz \quad (6.156)$$

Numerele de particule care se află la înălțimea z_1 în intervalul $z_1, z_1 + dz_1$ și la înălțimea z_2 în intervalul $z_2, z_2 + dz_2$ sunt proporționale cu probabilitățile de localizare respective.

$$N(z_1) = C \exp\left(-\frac{mgz_1}{k_B T}\right) \quad (6.157)$$

$$N(z_2) = C \exp\left(-\frac{mgz_2}{k_B T}\right) \quad (6.158)$$

unde C este o constantă. Atunci:

$$\frac{N(z_1)}{N(z_2)} = \exp\left[-\frac{mg(z_1 - z_2)}{k_B T}\right] \quad (6.159)$$

Această relație o vom transforma pentru a obține o relație între concentrațiile moleculelor la înălțimile respective $n(z_1)$ și $n(z_2)$:

$$\begin{aligned} \frac{N(z_1)}{V} \frac{V}{N(z_2)} &= \exp\left[-\frac{mg(z_1 - z_2)}{k_B T}\right] \\ \frac{n(z_1)}{n(z_2)} &= \exp\left[-\frac{mg(z_1 - z_2)}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad (6.160)$$

Pentru $z = 0$ se obține concentrația de molecule de la suprafața pământului. Atunci concentrația de molecule variază cu înălțimea după legea:

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (6.161)$$

Presupunând că temperatura nu variază cu înălțimea și cunoscând faptul că $p = nk_B T$ rezultă:

$$p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (6.162)$$

unde $p(0)$ este presiunea la suprafața pământului.

Legea de distribuție Maxwell se referă la distribuția după viteze a moleculelor unui gaz. Pentru a obține această lege se integrează 6.149 după variabilele de poziție și rezultă probabilitatea ca particula să aibă componentele impulsului în intervalele $(p_x, p_x + dp_x), (p_y, p_y + dp_y), (p_z, p_z + dp_z)$.

$$dP = C \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (6.163)$$

Cum $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$, probabilitatea ca viteza particulei să aibă componentele în intervalele $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, și $(v_z, v_z + dv_z)$ este:

$$dP = C \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z \quad (6.164)$$

Aceasta este legea de distribuție a lui Maxwell. Constanta de integrare se deduce din condiția de normare:

$$\int dP = C \iiint \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (6.165)$$

Această integrală se face calculând trei integrale de tipul:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \quad (6.166)$$

Atunci relația 6.165 devine:

$$C \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} = 1 \quad (6.167)$$

de unde :

$$C = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.168)$$

Astfel expresia 6.164 este:

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z \quad (6.169)$$

Se poate exprima această probabilitate folosind coordonate polare, în care viteza particulei este caracterizată prin modulul ei, prin unghiul θ pe care îl

face cu axa Oz și unghiul φ pe care îl face proiecția vitezei în planul xOy cu axa Ox. Atunci:

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv \quad (6.170)$$

Se obține:

$$dP = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv \quad (6.171)$$

Dacă interesează doar probabilitatea ca viteza particulei să fie cuprinsă între v , $v + dv$ indiferent de orientare, relația 6.171 se integrează după variabilele θ și φ . Deoarece:

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \quad (6.172)$$

se obține:

$$dP = 4\pi C \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \quad (6.173)$$

Constanta C se determină ca și în cazul anterior din condiția de normare:

$$4\pi C \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv = 1 \quad (6.174)$$

Se obține:

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.175)$$

Atunci relația 6.174 devine:

$$dP = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \quad (6.176)$$

Din această expresie rezultă funcția de distribuție după viteze:

$$\rho(v) = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (6.177)$$

Funcția are un maxim pentru o anumită viteză denumită viteza cea mai probabilă.

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (6.178)$$

Putem calcula viteza medie precum și viteza pătratică medie:

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v \rho(v) dv}{\int_0^\infty \rho(v) dv} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (6.179)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty v^2 \rho(v) dv}{\int_0^\infty \rho(v) dv} = \frac{3k_B T}{2\pi m} \quad (6.180)$$

6.3.6 Teorema echipartiției energiei

Teorema echipartiției energiei arată că valoarea medie a unui produs de forma $p_i (\partial H / \partial p_i)$ sau $q_i (\partial H / \partial q_i)$ este totdeauna egală cu $k_B T$.

Vom face această demonstrație pentru produsul $p_i (\partial H / \partial p_i)$

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int \cdots \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Omega$$

unde:

$$d\Omega = \frac{dp_1 \cdots dp_i \cdots dp_f dq_1 \cdots dq_i \cdots dq_f}{h^f}$$

Integrând prin părți rezultă:

$$\begin{aligned} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle &= \frac{k_B T}{Z} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Omega \\ &\quad - \frac{1}{Z} \int \cdots \int \frac{\partial}{\partial p_i} \left[p_i \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \right] d\Omega \end{aligned} \quad (6.181)$$

Cea de-a doua integrală din 6.181 va fi efectuată după p_i .

$$\int \frac{\partial}{\partial p_i} \left[p_i \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \right] dp_i = p_i \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0 \quad (6.182)$$

Rezultatul integrării este nul deoarece exponențiala tinde mai repede la zero decât p_i . Atunci:

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{k_B T}{Z} Z = k_B T \quad (6.183)$$

Într-un mod asemănător se demonstrează că:

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T \quad (6.184)$$

Dacă presupunem că p_i reprezintă componenta carteziană a impulsului unei particule a sistemului

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} p_i$$

Cum:

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m} = 2 \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = 2 \frac{\langle p_i^2 \rangle}{2m} = k_B T$$

Atunci:

$$\frac{\langle p_i^2 \rangle}{2m} = \frac{k_B T}{2} \quad (6.185)$$

Prin urmare contribuția fiecărui grad de libertate la energia cinetică este $k_B T/2$. Aceasta justifică denumirea de teoremă a echipartiției energiei:

Fiecare grad de libertate contribuie la energia totală cu $k_B T/2$.

În cazul gazului ideal format din N particule numărul gradelor de libertate este $3N$. Cum în cazul acesta nu avem interacție între molecule, energia internă este datorată numai energiei cinetice a particulelor.

$$U = 3N \frac{k_B T}{2} \quad (6.186)$$

Considerând $N = N_A$ (numărul lui Avogadro) căldura molară la volum constant este:

$$C_{\mu V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3k_B N}{2} = \frac{3R}{2} \quad (6.187)$$

Dacă sistemul este format din particule ce oscilează în jurul unei poziții de echilibru și ne limităm la proiecția acestei mișcări de-a lungul unei axe de coordonate, energia potențială este proporțională cu pătratul coordonatei particulei care în acest caz reprezintă elongația de la poziția de echilibru.

$$U = cq_i^2$$

unde c este o constantă.

Atunci

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = 2cq_i$$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \langle 2cq_i^2 \rangle = k_B T \quad (6.188)$$

Astfel:

$$\langle cq_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (6.189)$$

Prin urmare contribuția acestui termen la energia potențială este $k_B T/2$

Pentru mișcarea completă în spațiu energia potențială medie a fiecărei particule este $3k_B T/2$. O astfel de situație o întâlnim în cazul corpurilor solide. Dacă numărul de atomi conținut de corp este N energia potențială a întregului ansamblu este $3Nk_B T/2$. La această energie se adăugă energia datorată mișcării atomilor, care are tot valoarea $3Nk_B T/2$.

Dacă se consideră un kmol de substanță energia internă totală a acestuia este:

$$U = 3N_A k_B T \quad (6.190)$$

Căldura molară a corpului solid este:

$$C_{\mu V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (6.191)$$

Rezultatul este cunoscut sub denumirea de legea Dulong-Petit care este confirmată experimental la temperaturi mari.

6.4 Distribuția macrocanonică

6.4.1 Expresia distribuției macrocanonice

Atunci când a fost dedusă distribuția microcanonică s-a considerat că sistemul este complet izolat de mediul extern.

O astfel de situație este una idealizată, în general un sistem poate schimba energie sau substanță cu mediul extern. Distribuția canonică ia în considerare faptul că sistemul se poate afla în contact termic cu un termostat și poate schimba energie cu acesta. Acest lucru trebuie privit prin prisma imposibilității izolării complete a unui sistem. Totuși există o limitare importantă în cazul utilizării acestei distribuții și anume aceea că numărul de particule din sistem este constant.

Din acest motiv trebuie considerată și o distribuție pentru sistemele ce schimbă atât energie cât și particule cu mediul extern. Aceasta este distribuția macrocanonică.

Se presupune că sistemul \mathcal{S} este în contact cu un alt sistem \mathcal{R} care este în același timp și termostat și rezervor de particule. În plus ambele sisteme conțin un singur fel de particule și cum cele două sisteme sunt în echilibru potențialul chimic este același.

Se observă că energia și numărul de particule al sistemului considerat nu sunt fixate. Atunci se poate vorbi numai de valorile lor medii în condițiile date; ele sunt mărimi care prezintă fluctuații.

Din cele două sisteme se formează un sistem compus a cărui energie este:

$$E = E_1 + E_2 + E_{12} \quad (6.192)$$

E_1 fiind energia sistemului \mathcal{S} , E_2 este energia rezervorului \mathcal{R} și E_{12} este energia de interacție dintre cele două sisteme. Considerând energia de interacție neglijabilă atunci:

$$E = E_1 + E_2 \quad (6.193)$$

În sistemul compus numărul total de particule este constant.

Deoarece sistemul \mathcal{R} este un rezervor

$$E_2 \gg E_1$$

$$N_2 \gg N_1$$

Se aplică sistemului compus izolat distribuția microcanonică. Probabilitatea ca punctul reprezentativ al sistemului \mathcal{S} să se găsească în elementul de volum $dp_1 dq_1$ din spațiul fazelor, indiferent de starea în care se găsește rezervorul \mathcal{R} este:

$$dP = C\Omega'_2(E_2, N_2) d\Omega_1 = C\Omega'_2(E - E_1, N - N_1) d\Omega_1 \quad (6.194)$$

Deoarece

$$S_2 = k_B \ln \Omega'_2 \quad (6.195)$$

rezultă

$$\Omega'_2(E - E_1, N - N_1) = \exp \left[\frac{S_2(E - E_1, N - N_1)}{k_B} \right] \quad (6.196)$$

Având în vedere relațiile 6.195 și 6.196 entropia S_2 se exprimă astfel:

$$S_2(E - E_1, N - N_1) = S_2(E, N) + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial N_1} N_1 \quad (6.197)$$

Deoarece entropia depinde de numărul de particule $\frac{\partial S}{\partial N}$ va fi exprimată în funcție de potențialul chimic al unei particule

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \frac{\partial(Nm_0)}{\partial N} = -\frac{m_0\mu}{T} = -\frac{\mu_0}{T}$$

În relația de mai sus m_0 este masa unei particule, iar $\mu_0 = m_0\mu$ este potențialul chimic al unei particule.

Dar

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_1} = -\frac{\partial S_2}{\partial(E - E_1)} = -\frac{\partial S_2}{\partial E_2} = -\frac{1}{T} \quad (6.198)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial(N - N_1)} \frac{\partial(N - N_1)}{\partial N_1} = -\frac{\partial S_2}{\partial N_2} = \frac{\mu_0}{T} \quad (6.199)$$

unde T este temperatura de echilibru.

$$S_2(E - E_1, N - N_1) = S_2(E, N) - \frac{E_1}{T} + \frac{\mu_0 N_1}{T} \quad (6.200)$$

Se exprimă E_1 în funcție de variabilele canonice și se utilizează notația

$$E_1 = H(p, q) \quad (6.201)$$

Relația 6.194 devine:

$$dP = C \exp\left(\frac{S_2}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H - \mu_0 N_1}{k_B T}\right) d\Omega_1 \quad (6.202)$$

Prin introducerea primului termen exponențial în constantă, funcția de distribuție devine:

$$\rho = C \exp\left(-\frac{H - \mu_0 N_1}{k_B T}\right)$$

Renunțând la indicele 1, densitatea de probabilitate a unui sistem în contact cu un termostat și un rezervor de particule are forma:

$$\rho = C \exp\left(-\frac{H - \mu_0 N}{k_B T}\right) \quad (6.203)$$

Constanta de normare se determină din condiția de normare:

$$C \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{H - \mu_0 N}{k_B T}\right) d\Omega = 1 \quad (6.204)$$

Sumarea se face de la zero (zero particule în sistem) până la infinit deoarece toate particulele din rezervor pot în principiu să treacă în sistem, rezervorul fiind un sistem cu un număr foarte mare de particule:

Ca și în cazul distribuției canonice inversa acestei constante este funcția de partiție

$$Z = C^{-1} = \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{H - \mu_0 N}{k_B T}\right) d\Omega \quad (6.205)$$

Cu aceasta, funcția de distribuție macrocanonică se scrie:

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H - \mu_0 N}{k_B T}\right) \quad (6.206)$$

6.4.2 Interpretarea mărimilor termodinamice

Se utilizează relația (dedusă în cazul distribuției canonice)

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int \rho \ln \rho d\Omega \quad (6.207)$$

Din relația 6.206 rezultă:

$$\ln \rho = -\frac{H - \mu_0 N}{k_B T} - \ln Z \quad (6.208)$$

astfel că 6.207 devine:

$$S = k_B \ln Z \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int \rho d\Omega - \frac{k_B \mu_0}{T} \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int \rho N d\Omega + \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int H \rho d\Omega \quad (6.209)$$

Cum:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int H \rho d\Omega = \langle H \rangle = U$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int \rho N d\Omega = \langle N \rangle$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int \rho d\Omega = 1$$

entropia se scrie:

$$S = k_B U - \frac{k_B \mu_0}{T} \langle N \rangle + k_B \ln Z \quad (6.210)$$

sau

$$-k_B T \ln Z = U - \mu_0 \langle N \rangle - TS \quad (6.211)$$

Se notează cu Ω_m potențialul macrocanonic. Indicele m a fost pus pentru a-l deosebi de Ω - numărul de stări din spațiul fazelor.

$$\Omega_m = U - \mu_0 \langle N \rangle - TS \quad (6.212)$$

$$\Omega_m = -k_B T \ln Z \quad (6.213)$$

Prin diferențierea relației 6.212 se obține:

$$d\Omega_m = dU - \mu_0 d\langle N \rangle - \langle N \rangle d\mu_0 - TdS - SdT \quad (6.214)$$

Cum:

$$dU = TdS - pdV - \mu_0 d\langle N \rangle$$

$$d\Omega_m = -SdT - \langle N \rangle d\mu_0 - pdV \quad (6.215)$$

Atunci:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega_m}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle} \quad (6.216)$$

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega_m}{\partial V} \right)_{T, \langle N \rangle} \quad (6.217)$$

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_m}{\partial \mu_0} \right)_{T, V} \quad (6.218)$$

Cum potențialul macrocanonic se exprimă în funcție de funcția de partiție, atunci din cunoașterea acestuia se pot determina entropia, presiunea și numărul mediu de particule al sistemului considerat.

Se va calcula în continuare fluctuația numărului mediu de particule și se va exprima în funcție de mărimi ce pot fi determinate în mod experimental. Pentru aceasta se derivează funcția de partiție dată de relația 6.205 la potențialul chimic. Atunci:

$$\frac{\partial Z}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int N \exp \left(-\frac{H - \mu_0 N}{k_B T} \right) d\Omega = \frac{Z}{k_b T} \langle N \rangle \quad (6.219)$$

Rezultă

$$\langle N \rangle = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu_0} \quad (6.220)$$

Derivând încă o dată relația 6.219 se obține:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \mu_0^2} = \frac{1}{k_B^2 T^2} \sum_{N=0}^{\infty} \int \cdots \int N^2 \exp\left(-\frac{H - \mu_0 N}{k_B T}\right) d\Omega = \frac{Z}{k_B^2 T^2} \langle N^2 \rangle \quad (6.221)$$

Rezultă:

$$\langle N^2 \rangle = \frac{k_B^2 T^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu_0^2} \quad (6.222)$$

Fluctuația numărului mediu de particule din sistem este:

$$\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle} = \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (6.223)$$

Se ține cont de relațiile 6.220 și 6.222. Relația 6.223 devine:

$$\begin{aligned} \sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle} &= \sqrt{\frac{k_B^2 T^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu_0^2} - \frac{k_B^2 T^2}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu_0}\right)^2} \\ \sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle} &= k_B \left[-\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial (\mu_0/T)}\right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial (\mu_0/T)^2} \right]^{\frac{1}{2}} = k_B \left[\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (\mu_0/T)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (6.224)$$

Dar cum din relația 6.220

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial (\mu_0/T)}$$

atunci:

$$\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle} = k_B \left[\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial (\mu_0/T)} \right]^{\frac{1}{2}} = k_B \left[T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.225)$$

Pentru a putea exprima această expresie în funcție de anumiți parametri cunoscuți se vor face câteva considerații termodinamice.

Având în vedere modul în care am definit potențialul chimic se poate scrie:

$$\mu_0 = m_0 \mu = m_0 \frac{U + pV - TS}{M} = \frac{U + pV - TS}{\langle N \rangle} \quad (6.226)$$

energia internă a unui sistem deschis se exprimă că

$$U = \mu_0 \langle N \rangle - pV + TS \quad (6.227)$$

Atunci:

$$\Omega_m = U - \mu_0 \langle N \rangle - TS = -pV \quad (6.228)$$

De aici

$$d\Omega_m = -pdV - Vdp \quad (6.229)$$

Se compară relația aceasta cu 6.215 și rezultă:

$$d\mu_0 = \frac{V}{\langle N \rangle} dp - \frac{S}{\langle N \rangle} dT \quad (6.230)$$

Se notează $\xi = V/\langle N \rangle$.

$$d\mu_0 = \xi dp - \frac{Sv}{V} dT \quad (6.231)$$

Din această relație rezultă:

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} \right)_T = \xi \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_T \quad (6.232)$$

Dar:

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \xi} \right) = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \langle N \rangle} \right) \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \xi} \right) = -\frac{V}{\xi^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right) = -\frac{\langle N \rangle^2}{V} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \langle N \rangle} \right) \quad (6.233)$$

Din relațiile 6.232 și 6.233 se obține:

$$-\frac{\langle N \rangle^2}{V} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial \langle N \rangle} \right)_T = \xi \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_T = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Deoarece coeficientul de compresibilitate izotermă este:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (6.234)$$

atunci:

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu_0}\right)_T = -\frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\langle N \rangle^2}{V} k_T \quad (6.235)$$

Relația 6.225 devine:

Rezultă:

$$\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle} = k_B \sqrt{\frac{T}{V}} k_T \langle N \rangle \quad (6.236)$$

Atunci:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} = k_B \sqrt{\frac{T}{V}} k_T \quad (6.237)$$

Rezultă că fluctuația relativă a numărului mediu de particule într-o stare de echilibru este foarte mică.

Există unele excepții ca de exemplu în cazul transformărilor de fază. În acest caz compresibilitatea sistemului devine extrem de mare. Astfel în cazul acestor tranziții, în special în apropierea punctelor critice ne așteptăm la variații mari ale numărului de particule al uneia dintre faze. Atunci trebuie lucrat cu formalismul macrocanonic și nu cu cel canonic în care numărul de particule nu variază.