

Wielki rozkład kanoniczny, granica termodynamiczna i przejścia fazowe

Jacek Jurkowski, Fizyka Statystyczna

Instytut Fizyki

2015

- S opisywany układ + rezerwuar R

- S opisywany układ + rezerwuar R
- układ $S + R$ jest izolowany i zamknięty

- S opisywany układ + rezerwuar R
- układ $S + R$ jest izolowany i zamknięty
- układ S wymienia z rezerwuarem **cząstki i energię**, tak aby ustalone były ich średnie wartości

- S opisywany układ + rezerwuar R
- układ $S + R$ jest izolowany i zamknięty
- układ S wymienia z rezerwuarem **cząstki i energię**, tak aby ustalone były ich średnie wartości
- z uwagi na zmienną liczbę cząstek w układzie S potrzebny jest nowy formalizm!

1 Przestrzeń fazowa

1 Przestrzeń fazowa

Ciąg przestrzeni fazowych odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$\Gamma_\infty = \{\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots\}$ gdzie Γ_N — przestrzeń N -cząstkowa

1 Przestrzeń fazowa

Ciąg przestrzeni fazowych odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$\Gamma_\infty = \{\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots\}$ gdzie Γ_N — przestrzeń N -cząstkowa

2 Hamiltonian

1 Przestrzeń fazowa

Ciąg przestrzeni fazowych odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$$\Gamma_{\infty} = \{\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots\} \text{ gdzie } \Gamma_N \text{ — przestrzeń } N\text{-cząstkowa}$$

2 Hamiltonian

Ciąg Hamiltonianów odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$$H_{\infty} = \{H_0, H_1, H_2, \dots\} \text{ gdzie } H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

1 Przestrzeń fazowa

Ciąg przestrzeni fazowych odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$$\Gamma_{\infty} = \{\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots\} \text{ gdzie } \Gamma_N \text{ — przestrzeń } N\text{-cząstkowa}$$

2 Hamiltonian

Ciąg Hamiltonianów odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$$H_{\infty} = \{H_0, H_1, H_2, \dots\} \text{ gdzie } H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

3 Stan układu

1 Przestrzeń fazowa

Ciąg przestrzeni fazowych odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$$\Gamma_{\infty} = \{\Gamma_0, \Gamma_1, \Gamma_2, \dots\} \text{ gdzie } \Gamma_N \text{ — przestrzeń } N\text{-cząstkowa}$$

2 Hamiltonian

Ciąg Hamiltonianów odpowiadających wzrastającej liczbie cząstek

$$H_{\infty} = \{H_0, H_1, H_2, \dots\} \text{ gdzie } H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

3 Stan układu

$$\rho_{\infty} = \{\rho_0, \rho_1, \rho_2, \dots\} \text{ ciąg nieujemnych funkcji}$$

4 Unormowanie

$$1 = \int_{\Gamma_\infty} \rho_\infty d\Gamma_\infty \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \rho_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) d\underline{q}_N d\underline{p}_N$$

gdzie $d\underline{q}_N d\underline{p}_N = dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$ oraz

$$\rho_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) = \rho_N(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

4 Unormowanie

$$1 = \int_{\Gamma_\infty} \rho_\infty d\Gamma_\infty \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \rho_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) d\underline{q}_N d\underline{p}_N$$

gdzie $d\underline{q}_N d\underline{p}_N = dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$ oraz

$$\rho_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) = \rho_N(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

5 Obserwable

$f_\infty = \{f_0, f_1, f_2, \dots\}$ ciąg zmiennych losowych na Γ_∞

$$f_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) = f_N(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

4 Unormowanie

$$1 = \int_{\Gamma_\infty} \rho_\infty d\Gamma_\infty \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \rho_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) d\underline{q}_N d\underline{p}_N$$

gdzie $d\underline{q}_N d\underline{p}_N = dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$ oraz

$$\rho_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) = \rho_N(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

5 Obserwable

$f_\infty = \{f_0, f_1, f_2, \dots\}$ ciąg zmiennych losowych na Γ_∞

$$f_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) = f_N(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

6 Wartość średnia obserwabli

$$\begin{aligned} \langle f_\infty \rangle_{\rho_\infty} &= \int_{\Gamma_\infty} f_\infty \rho_\infty d\Gamma_\infty \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \rho_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) f_N(\underline{q}_N, \underline{p}_N) d\underline{q}_N d\underline{p}_N \end{aligned}$$

7 Entropia

$$S_{\infty} = -k \int_{\Gamma_{\infty}} \rho_{\infty} \ln \rho_{\infty} d\Gamma_{\infty} \stackrel{\text{def}}{=} -k \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \rho_N \ln \rho_N d\underline{q}_N d\underline{p}_N$$

7 Entropia

$$S_{\infty} = -k \int_{\Gamma_{\infty}} \rho_{\infty} \ln \rho_{\infty} d\Gamma_{\infty} \stackrel{\text{def}}{=} -k \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \rho_N \ln \rho_N d\underline{q}_N d\underline{p}_N$$

8 Stan równowagi — określony jest przez rozkład reprezentatywny makrostanu

$$\mathcal{K}_{H,N} = \{\rho_{\infty}; \text{ unormowane}, \langle H \rangle_{\rho_{\infty}} = U, \langle N \rangle_{\rho_{\infty}} = \mathcal{N}\}$$

7 Entropia

$$S_{\infty} = -k \int_{\Gamma_{\infty}} \rho_{\infty} \ln \rho_{\infty} d\Gamma_{\infty} \stackrel{\text{def}}{=} -k \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} \rho_N \ln \rho_N dq_{\underline{N}} dp_{\underline{N}}$$

8 Stan równowagi — określony jest przez rozkład reprezentatywny makrostanu

$$\mathcal{K}_{H,N} = \{\rho_{\infty}; \text{ unormowane}, \langle H \rangle_{\rho_{\infty}} = U, \langle N \rangle_{\rho_{\infty}} = \mathcal{N}\}$$

i ma on postać

$$\rho_{\infty}^* = \{\rho_0^*, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*, \dots\} \quad \text{gdzie}$$

$$\rho_N^* = \mathcal{Z}^{-1} e^{\beta(\mu N - H_N)} \quad \text{oraz}$$

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_N} e^{\beta(\mu N - H_N)} dq_{\underline{N}} dp_{\underline{N}} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(\beta) e^{\beta \mu N}$$

jest wielką sumą statystyczną

Mnożniki Lagrange'a. Równanie stanu

- Mnożniki Lagrange'a β, μ są związane z U oraz $\mathcal{N}$ relacjami

$$\begin{aligned}-\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} &= U - \mu \mathcal{N} \\ -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} &= -\beta \mathcal{N}\end{aligned}$$

- Mnożniki Lagrange'a β, μ są związane z U oraz $\mathcal{N}$ relacjami

$$-\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = U - \mu \mathcal{N}$$

$$-\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} = -\beta \mathcal{N}$$

- Równanie stanu — zależność $p(V, T)$

Mnożniki Lagrange'a. Równanie stanu

- Mnożniki Lagrange'a β, μ są związane z U oraz $\mathcal{N}$ relacjami

$$\begin{aligned}-\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} &= U - \mu \mathcal{N} \\ -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} &= -\beta \mathcal{N}\end{aligned}$$

- Równanie stanu — zależność $p(V, T)$

$$\begin{aligned}p &= \frac{kT}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V), \\ \mathcal{N} &= z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, T, V),\end{aligned}$$

gdzie $z = e^{\beta\mu}$.

Wielka suma statystyczna dla gazu doskonałego

Wielka suma statystyczna dla gazu doskonałego

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(z, \beta, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(\beta, V) z^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} z^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} z \right]^N = \exp \left[V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} z \right]\end{aligned}$$

Wielka suma statystyczna dla gazu doskonałego

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(z, \beta, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(\beta, V) z^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} z^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} z \right]^N = \exp \left[V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} z \right]\end{aligned}$$

- oraz

$$\begin{aligned}-\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} &= -\mu \ln \mathcal{Z} + \frac{3}{2\beta} \ln \mathcal{Z} \\ -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} &= -\beta z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} = -\beta \ln \mathcal{Z}\end{aligned}$$

Wielka suma statystyczna dla gazu doskonałego

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(z, \beta, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(\beta, V) z^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} z^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} z \right]^N = \exp \left[V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} z \right]\end{aligned}$$

- oraz

$$\begin{aligned}-\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} &= -\mu \ln \mathcal{Z} + \frac{3}{2\beta} \ln \mathcal{Z} \\ -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} &= -\beta z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} = -\beta \ln \mathcal{Z}\end{aligned}$$

- Równanie stanu i równanie energetyczne

$$pV = \mathcal{N}kT, \quad U = \frac{3}{2}\mathcal{N}kT$$

Prawdopodobieństwo znalezienia dokładnie N cząstek gazu doskonałego w układzie otwartym, w którym średnia liczba cząstek wynosi $\mathcal{N}$ dane jest przez

Prawdopodobieństwo znalezienia dokładnie N cząstek gazu doskonałego w układzie otwartym, w którym średnia liczba cząstek wynosi $\mathcal{N}$ dane jest przez rozkład Poissona

$$P(N) = \frac{\mathcal{N}^N}{N!} e^{-\mathcal{N}}$$

- Granica energii swobodnej

$$-\frac{1}{kT}f(T, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N(T, V),$$

- $1/v = N/V$ jest koncentracją cząstek (stała przy przejściu granicznym),
- $f(T, v)$ jest energią swobodną przypadającą na jedną cząstkę w granicy termodynamicznej.

- Granica energii swobodnej

$$-\frac{1}{kT}f(T, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N(T, V),$$

- $1/v = N/V$ jest koncentracją cząstek (stała przy przejściu granicznym),
- $f(T, v)$ jest energią swobodną przypadającą na jedną cząstkę w granicy termodynamicznej.
- Ciśnienie w granicy termodynamicznej

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \left[\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N \right].$$

Równoważność opisów

- Twierdzenie van Hove

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \left[\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N \right] = \frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z} \right].$$

- Twierdzenie van Hove

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \left[\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N \right] = \frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z} \right].$$

- Równanie stanu w granicy termodynamicznej, czyli zależność $p(v, T)$, ma tę samą postać w ramach formalizmu kanonicznego jak i wielkiego formalizmu kanonicznego dla tego samego modelu

- Twierdzenie van Hove

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial v} \left[\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N \right] = \frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z} \right].$$

- Równanie stanu w granicy termodynamicznej, czyli zależność $p(v, T)$, ma tę samą postać w ramach formalizmu kanonicznego jak i wielkiego formalizmu kanonicznego dla tego samego modelu
- Opisy te są równoważne w granicy termodynamicznej

- Przejście fazowe — nieciągłości różnych wielkości termodynamicznych podczas przechodzenia procesu przez punkt krytyczny

- Przejście fazowe — nieciągłości różnych wielkości termodynamicznych podczas przechodzenia procesu przez punkt krytyczny
- Teoria przejść fazowych Yanga-Lee na gruncie wielkiego rozkładu kanonicznego
- Model twardych kul z energią potencjalną

$$\mathcal{V}(|q_{ij}|) = \begin{cases} \infty & \text{dla } |q_{ij}| < a, \\ -\varepsilon_{ij} & \text{dla } a \leq |q_{ij}| \leq b, \\ 0 & \text{dla } |q_{ij}| > b, \end{cases}$$

- Wielka suma statystyczna

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu, V) = \sum_{N=0}^M Z_N^{(0)}(\beta, V) Q_N(\beta, V) e^{\beta \mu N},$$

jest wielomianem stopnia M w zmiennej $z = e^{\beta \mu}$

$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{N=0}^M Z_N^{(0)}(T, V) Q_N(T, V) z^N,$$

- M oznacza maksymalną liczbę twardych kul, które mieszczą się w skończonej objętości V

- Wielka suma statystyczna

$$\mathcal{Z}(\beta, \mu, V) = \sum_{N=0}^M Z_N^{(0)}(\beta, V) Q_N(\beta, V) e^{\beta \mu N},$$

jest wielomianem stopnia M w zmiennej $z = e^{\beta \mu}$

$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{N=0}^M Z_N^{(0)}(T, V) Q_N(T, V) z^N,$$

- M oznacza maksymalną liczbę twardych kul, które mieszczą się w skończonej objętości V
- Zapiszmy

$$\mathcal{Z}(z) = \prod_{i=0}^M \left(1 - \frac{z}{z_i}\right),$$

gdzie z_i są pierwiastkami wielomianu $\mathcal{Z}$

Pierwiastki $\mathcal{Z}(z, T, V)$

- Pierwiastki z_i są rzeczywiste i ujemne lub zespolone
- Jeśli są zespolone, to występują parami: liczba zespolona i sprzężona do niej

- Pierwiastki z_i są rzeczywiste i ujemne lub zespolone
- Jeśli są zespolone, to występują parami: liczba zespolona i sprzężona do niej
- Na płaszczyźnie zmiennej zespolonej z pierwiastki te mogą znajdować się wszędzie za wyjątkiem półprostej $\text{Re } z > 0$.
- W granicy termodynamicznej przy $V \rightarrow \infty$ ilość pierwiastków rośnie

- Pierwiastki z_i są rzeczywiste i ujemne lub zespolone
- Jeśli są zespolone, to występują parami: liczba zespolona i sprzężona do niej
- Na płaszczyźnie zmiennej zespolonej z pierwiastki te mogą znajdować się wszędzie za wyjątkiem półprostej $\text{Re } z > 0$.
- W granicy termodynamicznej przy $V \rightarrow \infty$ ilość pierwiastków rośnie
- **Przejście fazowe** — pojawia się w punkcie krytycznym z_0 , jeśli punkt skupienia z_0 leży na półosi $\text{Re } z > 0$.
- Yang i Lee pokazali, że koncentracja $1/v$ ma nieciągłość w punkcie z_0