

## Klasyczna mechanika statystyczna Gibbsa IV

Dotychczas wprowadziliśmy zespół mikrokanoniczny, odnoszący się do układów izolowanych, oraz zespół kanoniczny, właściwy do opisu układów w kontakcie cieplnym z termostatem. Często występują sytuacje fizyczne, gdy układ, będący obiektem naszego zainteresowania, wymienia cząstki z otoczeniem, bądź kiedy liczba cząstek w układzie ulega zmianie na skutek procesów ich produkcji lub anihilacji. Wówczas odpowiednim narzędziem opisu jest wielki zespół kanoniczny. Są również powody formalne dla wprowadzenia tego zespołu - niejednokrotnie dużo łatwiej jest wykonać obliczenia wielkości statystycznych nie przy ściśle ustalonej liczbie cząstek, lecz przy ustalonej jedynie średniej liczbie cząstek. Z taką sytuacją spotkamy się, w szczególności, rozważając gazy kwantowe.

### Wielki zespół kanoniczny

- Gęstość mikrostanów w wielkim zespole kanonicznym wyprowadzimy podobnie jak w przypadku zespołu kanonicznego, rozważając mały podukład, oznaczany nr 1, układu izolowanego. Przyjmujemy, że

$$N = N_1 + N_2, \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2, \quad (1)$$

gdzie  $N$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  to odpowiednie liczby cząstek, a  $\mathcal{H}$ ,  $\mathcal{H}_1$ ,  $\mathcal{H}_2$  funkcje Hamiltona, przy czym

$$N_1 \ll N_2, \quad \mathcal{H}_1 \ll \mathcal{H}_2. \quad (2)$$

Jeśli  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, N_1)$  jest gęstością mikrostanów podukładu 1 (dodaliśmy zależność od  $N_1$ , która teraz nie jest liczbą ustaloną), to spodziewamy się, że

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, N_1) \sim \Gamma_{N-N_1}(U - U_1), \quad (3)$$

gdzie  $\Gamma_{N-N_1}(U - U_1)$  jest objętością fazową podukładu 2 liczoną w zespole mikrokanonicznym, a falka oznacza proporcjonalność. Podukład 2 nie jest w pełni izolowany, ma bowiem kontakt z podukładem 1, lecz jest, ze względu na warunki (2), izolowany w przybliżeniu. Dlatego stosujemy do niego zespół mikrokanoniczny. Skorzystawszy z definicji

$$S(U, V, N) \equiv k_B \ln \Gamma_N(U, V), \quad (4)$$

relacja (3) przybiera postać

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, N_1) \sim \exp \left[ \frac{1}{k_B} S(U - U_1, V_2, N - N_1) \right]. \quad (5)$$

Ponieważ  $U \gg U_1$  i  $N \gg N_1$ , rozwijamy  $S(U - U_1, V_2, N - N_1)$  w szereg Taylora

$$S(U - U_1, V_2, N - N_1) = S(U, V_2, N) - \frac{\partial S(U, V_2, N)}{\partial U} U_1 - \frac{\partial S(U, V_2, N)}{\partial N} N_1, \quad (6)$$

co po zastosowaniu tożsamości termodynamicznej

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}, \quad (7)$$

i wprowadzeniu potencjału chemicznego  $\mu$  zdefiniowanego jako

$$\frac{\mu}{T} \equiv - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V}, \quad (8)$$

a omówionego w dalszej części wykładu, pozwala zapisać relację (5) w postaci

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, N_1) \sim \exp \left[ \frac{1}{k_B} S(U, V, N) \right] \exp \left[ - \frac{U_1 - \mu N_1}{k_B T} \right]. \quad (9)$$

Widzimy, że gęstość mikrostanów podukładu 1 determinuje drugi czynnik w wyrażeniu (9). A zatem gęstość mikrostanów w wielkim zespole kanonicznym określamy formułą

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, N) = \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, N) - \mu N}{k_B T} \right], \quad (10)$$

gdzie pominieliśmy już indeksy 1 i 2, jako że podukład 1 jest obiektem naszego zainteresowania, a podukład 2 traktujemy jedynie jako termostat o temperaturze  $T$  i rezerwuar cząstek.

### Wielka suma statystyczna

- Stosując wielki zespół kanoniczny operujemy wielką sumą statystyczną zdefiniowaną wyrażeniem

$$\Xi(T, V, \mu) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, N) - \mu N}{k_B T} \right], \quad (11)$$

w którym  $d^{3N} r \equiv d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N$ ,  $\frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \equiv \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3}$ . Czynnik  $\frac{1}{N!}$  powoduje, jak już wyjaśnialiśmy, że mikrostrany różniące się od danego jedynie innym przypisaniem identycznych cząstek do par położenie-pęd nie są uwzględniane.

- Wielką sumę statystyczną można też wyrazić przez sumę statystyczną czyli w postaci

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T, V), \quad (12)$$

w której wielkość  $z \equiv e^{\beta\mu}$  nazywana jest aktywnością ( $\beta$  to oczywiście  $\frac{1}{k_B T}$ ).

### Związek z termodynamiką

- Pierwszym krokiem ustanawiającym związek z termodynamiką jest określenie energii wewnętrznej jako średniej wartości funkcji Hamiltona tj.

$$U(T, V, \mu) \equiv \langle \mathcal{H} \rangle \equiv \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, N) \times \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, N) - \mu N}{k_B T} \right]. \quad (13)$$

Średniowanie przebiega nie tylko po położeniach i pędach cząstek, jak to miało miejsce w przypadku zespołu kanonicznego, ale również po liczbie cząstek. Warto zauważyć, że

$$U(T, V, \mu) \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, \mu) + \mu \langle N \rangle, \quad (14)$$

gdzie średnią liczbę cząstek daje formuła

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N \mathcal{P}_N, \quad (15)$$

w której  $\mathcal{P}_N$  jest rozkładem liczby cząstek określonym wzorem

$$\mathcal{P}_N = \frac{z^N Q_N(T, V)}{\Xi(T, V, \mu)}. \quad (16)$$

Rozkład  $\mathcal{P}_N$  jest, ze względu na równanie (12), unormowany tj.  $\sum_{N=0}^{\infty} \mathcal{P}_N = 1$ . Zauważmy przy okazji, że

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z). \quad (17)$$

- Jeśli wielką sumę statystyczną wyrazimy nie przez  $\mu$ , lecz przez  $z \equiv e^{\beta\mu}$ , wówczas formuła (14) upraszcza się do postaci

$$U(T, V, \mu) \equiv \langle \mathcal{H} \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, z). \quad (18)$$

- W drugim kroku ustanawiającym związek wielkiego zespołu kanonicznego z termodynamiką, definiujemy wielkość zwaną wielkim potencjałem termodynamicznym

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu). \quad (19)$$

Ostatecznie udowodnimy, że

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV, \quad (20)$$

gdzie  $p$  jest ciśnieniem, lecz najpierw wykazemy zachodzenie równości

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, \langle N \rangle) - \mu \langle N \rangle, \quad (21)$$

której można się domyślać, łącząc relację  $F = -k_B T \ln Q_N$  z obserwacją, że dominujący wkład do szeregu (12) daje wyraz odpowiadający  $\langle N \rangle$ .

- Zaczniemy jednak od wyprowadzenia równania spełnianego przez wielki potencjał, obliczając pochodną po temperaturze obu stron równania (19)

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

Skorzystawszy ponownie z równania (19) i określenia energii wewnętrznej (14), znajdujemy poszukiwane równanie

$$T \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle} = \Omega(T, V, \mu) - U(T, V, \mu) + \mu \langle N \rangle. \quad (23)$$

- Gdy podstawimy wyrażenie (21) do równania (23) i wykorzystamy definicję energii swobodnej  $F = U - TS$ , znajdujemy termodynamiczną relację

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle} = -S(T, V, \langle N \rangle), \quad (24)$$

której prawdziwość sprawdzamy, obliczając różniczkę

$$dF = \underbrace{dU - TdS}_{-pdV} - SdT = -dV - SdT. \quad (25)$$

W ten sposób wykazaliśmy równość (21).

- Teraz przejdziemy od równości (21) do (20). Najpierw potencjał chemiczny zdefiniowany formułą (8) wyrazimy jako

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V}. \quad (26)$$

Wykorzystujemy tutaj zachodzenie równości

$$-T \left( \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_{U,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V}, \quad (27)$$

którą dowodzimy, obliczając różniczkę  $TdS$  na dwa sposoby.

- Pierwszy sposób obliczenia  $TdS$  prowadzi do wyniku

$$TdS = T \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,\langle N \rangle} dU + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,\langle N \rangle} dV + T \left( \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_{U,V} d\langle N \rangle, \quad (28)$$

który po uwzględnieniu tożsamości (7) daje

$$TdS = dU + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,\langle N \rangle} dV + T \left( \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_{U,V} d\langle N \rangle. \quad (29)$$

Ponieważ  $F \equiv U - TS$  oraz  $dF = dU - TdS - SdT$ , różniczkę  $TdS$  można zapisać jako

$$TdS = dU - SdT - dF \quad (30)$$

$$= dU - SdT - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,\langle N \rangle} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,\langle N \rangle} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} d\langle N \rangle.$$

Po uwzględnieniu wykazanej już tożsamości (24), stwierdzamy, że dwa człony w (30) kompensują się wzajemnie i różniczka  $TdS$  wynosi

$$TdS = dU + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,\langle N \rangle} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} d\langle N \rangle. \quad (31)$$

Porównując wyrażenia (29) i (31) przy stałej objętości, gdy  $dV = 0$ , znajdujemy poszukiwaną równość (27).

- Wyraziwszy potencjał chemiczny nie przez entropię, lecz przez energię swobodną, zgodnie z określeniem (26), równość (21) przybiera postać

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, \langle N \rangle) - \left( \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} \langle N \rangle. \quad (32)$$

- Teraz pochodną energii swobodnej po liczbie cząstek zapiszemy jako pochodną  $F$  po objętości. Ze względu na ekstensywność energii swobodnej, można ją zapisać jako

$$F(T, V, \langle N \rangle) = \langle N \rangle f(T, v), \quad (33)$$

gdzie  $v \equiv \frac{V}{\langle N \rangle}$ . Każdą bowiem wielkość ekstensywną można wyrazić jako iloczyn liczby cząstek i odpowiedniej wielkości intensywniej. Zobaczmy teraz jak przebiega różniczkowanie

$F$  po  $\langle N \rangle$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(V, \langle N \rangle)}{\partial \langle N \rangle} &= f(v) + \langle N \rangle \frac{\partial f(v)}{\partial \langle N \rangle} = f(v) + \langle N \rangle \frac{\partial v}{\partial \langle N \rangle} \frac{\partial f(v)}{\partial v} \\ &= f(v) - v \frac{\partial f(v)}{\partial v} = f(v) - v \frac{\partial V}{\partial v} \frac{\partial f(\frac{\langle N \rangle}{V})}{\partial V} = f(v) - V \frac{\partial f(\frac{\langle N \rangle}{V})}{\partial V} \\ &= \frac{F(V, \langle N \rangle)}{\langle N \rangle} - \frac{V}{\langle N \rangle} \frac{\partial F(V, \langle N \rangle)}{\partial V}, \end{aligned} \quad (34)$$

gdzie dla uproszczenia zapisu pominęliśmy zależność od  $T$  jako nieistotną. Zamieniając kolejno zmienne trzeba sobie uzmysłowić, że przechodzimy od pochodnej po  $\langle N \rangle$  przy ustalonym  $V$  do pochodnej po  $V$  przy ustalonym  $\langle N \rangle$ . Znajdujemy ostatecznie

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, V} = \frac{F}{\langle N \rangle} - \frac{V}{\langle N \rangle} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \langle N \rangle}. \quad (35)$$

- Pamiętając o elementarnej relacji termodynamicznej wyrażającej ciśnienie

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \langle N \rangle} \quad (36)$$

i łącząc wynik (35) z równością (32), otrzymujemy poszukiwany związek (20).

- Jako podsumowanie powyższych żmudnych wywodów, zapiszmy trzy relacje, określające związek wielkiego zespołu kanonicznego z termodynamiką

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, z), \quad (37)$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z), \quad (38)$$

$$pV = k_B T \ln \Xi(T, V, z), \quad (39)$$

które będziemy w wykorzystywać w przyszłości.

## Gaz idealny

- Pamiętając, że suma statystyczna gazu idealnego wynosi

$$Q_N(T, V) = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}}, \quad (40)$$

wielką sumę znajdujemy jako

$$\Xi(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T, V) = \exp \left[ zV \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (41)$$

gdzie skorzystaliśmy ze znanego wzoru

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = e^x. \quad (42)$$

- Energię wewnętrzną gazu, średnią liczbę cząstek oraz iloczyn ciśnienia i objętości wyliczamy następująco

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, z) = \frac{3}{2} zV \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T, \quad (43)$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(T, V, z) = zV \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (44)$$

$$pV = k_B T \ln \Xi(T, V, z) = zV \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T. \quad (45)$$

- Wstawiając do wzorów na  $U$  i  $pV$  aktywność  $z$  wyrażoną przez  $\langle N \rangle$ , wzory te przybierają znaną postać

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T, \quad (46)$$

$$pV = \langle N \rangle k_B T, \quad (47)$$

z tym, że liczba cząstek  $N$  została zastąpiona przez średnią liczbę  $\langle N \rangle$ . Okoliczność ta wskazuje, że fluktuacje liczby cząstek są nieduże. Przyjrzyjmy się tej kwestii dokładniej.

- W przypadku gazu idealnego rozkład liczby cząstek dany formułą (16) ma postać

$$\mathcal{P}_N = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} e^{-\langle N \rangle}, \quad (48)$$

gdzie wykorzystano wzory (40, 41), w których  $z$  wyrażono przez  $\langle N \rangle$ . Równanie (48) określa dobrze znany rozkład Poissona<sup>1</sup>, którego wariancja wynosi

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle. \quad (49)$$

Jeśli przyjąć, że typowe odchylenie  $\Delta N$  liczby cząstek  $N$  od średniej liczby  $\langle N \rangle$  to dyspersja rozkładu, czyli pierwiastek z wariancji, wówczas mamy

$$\Delta N \equiv \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} = \sqrt{\langle N \rangle}. \quad (50)$$

Stwierdzamy więc, że względne fluktuacje są małe, tzn.

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \ll 1 \quad (51)$$

gdyż  $\langle N \rangle \gg 1$ . Z tego właśnie powodu modyfikacja formuł gazu idealnego przy przejściu od zespołu kanonicznego do wielkiego kanonicznego sprowadza się do prostej zamiany ustalonej liczby  $N$  na średnią  $\langle N \rangle$ .

<sup>1</sup>Siméon Denis Poisson (1781 - 1840) - francuski fizyk i matematyk.

## Fluktuacje liczby cząstek w wielkim zespole kanonicznym

Omawiając gaz idealny pokazaliśmy, że fluktuacje liczby cząstek w zespole kanonicznym są małe. Teraz uogólnimy ten wynik i pokażemy w jakich warunkach nie jest on prawdziwy.

- Rozkład liczby cząstek dany formułą (16) można zapisać jako

$$\mathcal{P}_N \sim z^N Q_N(V, T) = z^N e^{-\beta F(T, V, N)}. \quad (52)$$

Rozwijamy teraz energię swobodną  $F(T, V, N)$  wokół  $\langle N \rangle$

$$F(T, V, N) = F(T, V, \langle N \rangle) + \frac{\partial F(T, V, \langle N \rangle)}{\partial \langle N \rangle} (N - \langle N \rangle) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F(T, V, \langle N \rangle)}{\partial \langle N \rangle^2} (N - \langle N \rangle)^2. \quad (53)$$

Wyrażając potencjał chemiczny zgodnie z określeniem (26), rozwinięcie przepisujemy jako

$$F(T, V, N) = F(T, V, \langle N \rangle) + \mu(N - \langle N \rangle) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F(T, V, \langle N \rangle)}{\partial \langle N \rangle^2} (N - \langle N \rangle)^2 \quad (54)$$

i wstawiamy do formuły (52). Pamiętając, że  $z \equiv e^{\beta\mu}$  znajdujemy rozkład liczby cząstek w formie

$$\mathcal{P}_N \sim \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \frac{\partial^2 F(T, V, \langle N \rangle)}{\partial \langle N \rangle^2} (N - \langle N \rangle)^2 \right]. \quad (55)$$

Ponieważ powyższa formuła mówi tylko o proporcjonalności, pominięte są w niej człony niezależne od  $N$ . Pamiętajmy jednak, że brakującą stałą można łatwo wyznaczyć z warunku unormowania rozkładu.

- Skoro liczby  $N$  są duże, a względne odległości między nimi, czyli  $\frac{1}{N}$ , małe, rozkład liczby cząstek można potraktować jako rozkład zmiennej ciągłej. Rozkład (55) zapiszemy więc w postaci upodabniającej go do rozkładu Gaussa, czyli

$$\mathcal{P}_N \sim e^{-\frac{(N - \langle N \rangle)^2}{2\sigma^2}}, \quad (56)$$

gdzie

$$\sigma^2 \equiv k_B T \left( \frac{\partial^2 F(T, V, \langle N \rangle)}{\partial \langle N \rangle^2} \right)^{-1}. \quad (57)$$

A jeśli mamy do czynienia z rozkładem Gaussa, to jego wariancja, jak wiadomo, wynosi

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sigma^2. \quad (58)$$

- Wyjaśnimy teraz sens termodynamicznej wielkości, określającej wariancję rozkładu liczby cząstek (57). W tym celu zamienimy różniczkowanie  $F$  po  $\langle N \rangle$  różniczkowaniem po  $V$ . Ponownie przedstawiamy  $F$  w formie (33) i postępując podobnie jak w przypadku ciągu równości (34) znajdujemy

$$\frac{\partial^2 F(T, V, \langle N \rangle)}{\partial \langle N \rangle^2} = \frac{v^2}{\langle N \rangle} \frac{\partial^2 f(T, v)}{\partial v^2}. \quad (59)$$

Ponieważ ciśnienie dane jest wzorem

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \langle N \rangle} = - \frac{\partial f(T, v)}{\partial v}, \quad (60)$$

mamy

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \langle N \rangle^2} = -\frac{v^2}{\langle N \rangle} \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{V^2}{\langle N \rangle^2} \frac{\partial p}{\partial V}, \quad (61)$$

co pozwala zapisać wariancję jako

$$\sigma^2 \equiv -\frac{\langle N \rangle^2 k_B T}{V^2} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} = -\frac{\langle N \rangle^2 k_B T}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (62)$$

- Wielkość

$$\chi \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (63)$$

nazywająca się ściśliwością izotermiczną, orzeka, jak zmienia się objętość układu w odpowiedzi na zmianę ciśnienia. Jeśli nie występuje jakaś anomalia, objętość układu maleje przy zwiększaniu ciśnienia, więc ściśliwość zgodnie z definicją (63) jest dodatnia. Dodajmy jeszcze, że ściśliwość jest wielkością intensywną.

- Wariancja rozkładu liczby cząstek w wielkim zespole kanonicznym wyrażona przez ściśliwość wynosi

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\langle N \rangle^2 k_B T}{V} \chi. \quad (64)$$

Oszacujmy teraz rząd wielkości poszczególnych członów równania (64). Oba człony po lewej stronie są rzędu  $\langle N \rangle^2$ , natomiast ten po prawej rzędu  $\langle N \rangle$ , bowiem  $\chi$  i  $\langle N \rangle/V$  są wielkościami intensywnymi i nie zależą od  $\langle N \rangle$ . A zatem, typowe fluktuacje liczby cząstek  $\Delta N \equiv \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}$  są dużo mniejsze od średniej liczby cząstek, jeśli tylko ściśliwość jest skończona.

- Ściśliwość staje się nieskończona przy przejściach fazowych pierwszego rodzaju. Występuje wtedy zjawisko koegzystencji faz o różnej gęstości, a zmniejszanie objętości nie zwiększa wówczas ciśnienia, lecz powoduje przyrost fazy o większej gęstości. Aby uchwycić, dlaczego w takich właśnie warunkach występują wielkie fluktuacje liczby cząstek, rozważmy mały podukład, czy fragment większego układu, w którym mamy wodę w warunkach przejścia fazowego między cieczą a parą. W układzie występuje jednocześnie para i woda, więc zdarza się, że w obserwowanym fragmencie mamy samą wodę albo samą parę. Liczba cząsteczek wody zmienia się wówczas o czynnik równy stosunkowi gęstości wody i pary. Czynnik ten może być dużo większy od jedności.

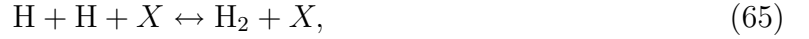
## Mieszana wodoru atomowego i cząsteczkowego

Wielki zespół kanoniczny dobrze się nadaje do opisu układów wieloskładnikowych, kiedy jeden składnik przechodzi w drugi, a względną koncentrację tych składników określają warunki równowagi. Zamiast rozważać jakiś ogólny przypadek, przebadamy konkretną i realną sytuację, która dobrze ilustruje problem. Zajmiemy się mianowicie mieszaniną wodoru atomowego i cząsteczkowego.

- Jak wiadomo, wodór występuje w postaci atomowej i cząsteczkowej, to znaczy jako atomy H lub cząsteczki H<sub>2</sub>. Suma mas dwóch atomów wodoru jest większa od masy cząsteczki H<sub>2</sub> ze względu na energię wiązania molekuly H<sub>2</sub> wynoszącą  $\epsilon_B = 4.5$  eV. Z tego powodu występowanie wodoru cząsteczkowego jest energetycznie korzystniejsze niż atomowego.



- W mieszaninie wodorowej zachodzą nieustannie reakcje



gdzie  $X$  oznacza „trzecie” ciało, którego obecność jest potrzebna dla jednoczesnego spełnienia zasad zachowania energii i pędu. Tym „trzecim” ciałem mogą być inne atomy lub cząsteczki wodoru. W warunkach równowagi ustala się koncentracja wodoru atomowego i cząsteczkowego. Naszym zadaniem będzie wyznaczenie tej koncentracji.

- Nasz układ traktujemy jako mieszaninę dwóch gazów idealnych tworzonych przez H i H<sub>2</sub>. Wielka suma statystyczna dana jest wzorem

$$\Xi(T, V, z_1, z_2) = \sum_{N_1, N_2=0}^{\infty} z_1^{N_1} z_2^{N_2} Q_{N_1, N_2}(T, V), \quad (66)$$

gdzie  $N_1$  oznacza liczbę atomów wodoru w postaci atomowej, a  $N_2$  liczbę cząsteczek H<sub>2</sub>,  $z_1, z_2$  to aktywności atomowego i cząsteczkowego wodoru, a  $Q_{N_1, N_2}(T, V)$  jest sumą statystyczną mieszaniny

$$Q_{N_1, N_2}(T, V) \equiv \frac{1}{N_1! N_2!} \int d^{3N_1} r_1 d^{3N_2} r_2 \frac{d^{3N_1} p_1}{(2\pi\hbar)^{3N_1}} \frac{d^{3N_2} p_2}{(2\pi\hbar)^{3N_2}} \exp \left[ - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)}{k_B T} \right], \quad (67)$$

gdzie  $\mathbf{r}_1$  oznacza zbiór położeń wszystkich atomów H w postaci atomowej, a  $\mathbf{r}_2$  zbiór położeń wszystkich cząsteczek H<sub>2</sub>. Podobnie się rzecz ma z pędami. Funkcja Hamiltona mieszaniny gazów idealnych ma postać

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \sum_{i=1}^{N_1} \left( m_1 c^2 + \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_1} \right) + \sum_{j=1}^{N_2} \left( m_2 c^2 + \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_2} \right), \quad (68)$$

gdzie uwzględniliśmy, zgodnie ze słynną einsteinowską formułą, energię związaną z masą. Przyczyna uwzględnienia mas w bilansie energii stanie się wkrótce jasna.

- Podobnie postępując jak w przypadku jednoskładnikowego gazu idealnego, znajdujemy sumę statystyczną mieszaniny, która jest faktycznie iloczynem sum statystycznych składników

$$Q_{N_1, N_2}(T, V) = Q_{N_1}(T, V) Q_{N_2}(T, V) \quad (69)$$

$$= e^{-\beta N_1 m_1 c^2} \frac{V^{N_1}}{N_1!} \left( \frac{m_1 k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N_1}{2}} e^{-\beta N_2 m_2 c^2} \frac{V^{N_2}}{N_2!} \left( \frac{m_2 k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N_2}{2}}. \quad (70)$$

- Obliczenie wielkiej sumy statystycznej, które też przebiega podobnie jak dla jednoskładnikowego gazu idealnego, prowadzi do wyniku

$$\Xi(T, V, z_1, z_2) = \exp \left[ z_1 e^{-\beta m_1 c^2} V \left( \frac{m_1 k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} + z_2 e^{-\beta m_2 c^2} V \left( \frac{m_2 k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (71)$$

- Średnie liczby  $\langle N_1 \rangle$  i  $\langle N_2 \rangle$  znajdujemy ze wzorów

$$\langle N_1 \rangle = z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \ln \Xi(T, V, z_1, z_2) = z_1 e^{-\beta m_1 c^2} V \left( \frac{m_1 k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (72)$$

$$\langle N_2 \rangle = z_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \ln \Xi(T, V, z_1, z_2) = z_2 e^{-\beta m_2 c^2} V \left( \frac{m_2 k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (73)$$

- Podczas przemiany  $2\text{H} \leftrightarrow \text{H}_2$  nie ulega zmianie całkowita liczba atomów wodoru wynosząca

$$\langle N \rangle = \langle N_1 \rangle + 2\langle N_2 \rangle. \quad (74)$$

A zatem spełniane jest równanie

$$z_1 e^{-\beta m_1 c^2} V \left( \frac{m_1 k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} + 2z_2 e^{-\beta m_2 c^2} V \left( \frac{m_2 k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = \langle N \rangle, \quad (75)$$

które przepiszemy w postaci

$$z_1 + 2e^{-\beta(m_2-m_1)c^2} \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{3/2} z_2 = e^{\beta m_1 c^2} \rho \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/2}, \quad (76)$$

gdzie wprowadziliśmy gęstość mieszaniny  $\rho \equiv \frac{\langle N \rangle}{V}$ .

- Aby posunąć się dalej w analizie problemu, należy wyznaczyć relację między potencjałami chemicznymi wodoru atomowego i cząsteczkowego. Ponieważ rozważany układ ma określoną temperaturę i objętość, poszukiwaną relację znajdziemy z warunku minimalności energii swobodnej układu

$$F(T, V, \langle N_1 \rangle, \langle N_2 \rangle) = F_1(T, V, \langle N_1 \rangle) + F_2(T, V, \langle N_2 \rangle), \quad (77)$$

którą ze względu na równanie (74) zapiszemy jako

$$F(T, V, \langle N_1 \rangle, \langle N_2 \rangle) = F_1(T, V, \langle N \rangle - 2\langle N_2 \rangle) + F_2(T, V, \langle N_2 \rangle). \quad (78)$$

- Warunek ekstremalności  $F$  ze względu na  $\langle N_2 \rangle$  ma postać

$$\frac{\partial F(T, V, \langle N_1 \rangle, \langle N_2 \rangle)}{\partial \langle N_2 \rangle} = \frac{\partial F_1(T, V, \langle N \rangle - 2\langle N_2 \rangle)}{\partial \langle N_2 \rangle} + \frac{\partial F_2(T, V, \langle N_2 \rangle)}{\partial \langle N_2 \rangle} = 0, \quad (79)$$

co daje

$$2 \frac{\partial F_1(T, V, \langle N_1 \rangle)}{\partial \langle N_1 \rangle} = \frac{\partial F_2(T, V, \langle N_2 \rangle)}{\partial \langle N_2 \rangle}. \quad (80)$$

Dzięki równości (26) znajdujemy poszukiwaną relację między potencjałami chemicznymi wodoru atomowego i cząsteczkowego

$$2\mu_1 = \mu_2, \quad (81)$$

równoważną równości  $z_2 = z_1^2$ .

- Podstawiając  $z_2 = z_1^2$  do (76), otrzymujemy następujące kwadratowe równanie na  $z_1$

$$az_1^2 + z_1 + c = 0, \quad (82)$$

którego współczynniki wynoszą

$$a \equiv 2e^{-\beta(m_2-m_1)c^2} \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{3/2}, \quad c \equiv -e^{\beta m_1 c^2} \frac{\langle N \rangle}{V} \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/2}. \quad (83)$$

Dodatknie rozwiązanie znajdujemy jako

$$z_1 = \frac{\sqrt{1 - 4ac} - 1}{2a}. \quad (84)$$

Skoro wyznaczona jest aktywność  $z_1$ , liczby  $\langle N_1 \rangle, \langle N_2 \rangle$  określone są równaniami (72, 73), jeśli tylko zadane są wartości wielkości termodynamicznych  $\langle N \rangle, V, T$  oraz mas  $m_1, m_2$ . Aby wynik nabrał prostej przejrzystej postaci dokonamy pewnych przybliżeń.

- Pamiętając, że

$$m_2 c^2 = 2m_1 c^2 - \epsilon_B, \quad (85)$$

przy czym  $m_1 c^2 \gg \epsilon_B$ , rozwiązanie (84) zapisujemy jako

$$z_1 = \frac{e^{\beta(m_1 c^2 - \epsilon_B)}}{2^{7/2}} \left( \sqrt{1 + 2^{9/2} e^{\beta \epsilon_B} \rho \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/2}} - 1 \right). \quad (86)$$

- Rozważmy wielkość drugiego członu pod pierwiastkiem w równaniu (86). W przypadku gazu klasycznego, którym zajmujemy się tutaj, zachodzi

$$\rho \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/2} \ll 1, \quad (87)$$

bowiem długość fali de Broglie  $\lambda$ , która jest rzędu  $\hbar/\sqrt{m_1 k_B T}$ , powinna być dużo mniejsza od średniej odległości między cząstkami gazu, która jest rzędu  $\rho^{-1/3}$ . Jednak w owym drugim członie pod pierwiastkiem w równaniu (86) występuje jeszcze mnożnik  $e^{\beta \epsilon_B}$ , który może być dużo większy od jedności, jeśli  $k_B T \ll \epsilon_B$ . Rozpatrzmy zatem dwa skrajne przypadki, odpowiednio wysokich i niskich temperatur, kiedy wielkość

$$e^{\beta \epsilon_B} \rho \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/2} \quad (88)$$

jest dużo mniejsza albo dużo większa od jedności.

- Zaczniemy od przypadku wysokich temperatur, kiedy drugi człon pod pierwiastkiem w równaniu (86) jest mały. Rozwijamy wtedy pierwiastek wokół jedności i otrzymujemy

$$z_1 = e^{\beta m_1 c^2} \rho \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/2}. \quad (89)$$

Podstawiając aktywność (89) do równania (72), mamy

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} = 1, \quad (90)$$

czyli cały wodór jest w postaci atomowej. Faktycznie występuje niewielka domieszka wodoru cząsteczkowego, którą wyliczamy wstawiając aktywność (89) do formuły (73), co daje

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N \rangle} = e^{\beta \epsilon_B} \rho \left( \frac{4\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/2}. \quad (91)$$

Zgodnie z fizyczną intuicją wielkość domieszki wodoru cząsteczkowego wzrasta, gdy maleje temperatura.

- Rozważmy teraz przypadek niskich temperatur, kiedy  $e^{\beta \epsilon_B} \gg 1$ , co wymaga  $k_B T \ll \epsilon_B$ . Aby nie naruszyć warunku klasyczności (87), gaz musi być mocno rozrzedzony, czyli gęstość  $\rho$  ma być bardzo mała. Jeśli drugi człon pod pierwiastkiem w równaniu (86) jest dużo większy od jedności, pomijamy jedynki i

$$z_1 = \frac{e^{\beta(m_1 c^2 - \epsilon_B/2)}}{2^{5/4}} \rho^{1/2} \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{3/4}. \quad (92)$$

Podstawiając aktywność (92) do równania (73), znajdujemy

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{1}{2}, \quad (93)$$

czyli wszystkie atomy wodoru występują w mieszaninie w postaci cząsteczkowej. W rzeczywistości mamy małą domieszkę wodoru atomowego, której wielkość wyliczamy podstawiając aktywność (92) do równania (72), co daje

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{e^{-\frac{\beta \epsilon_B}{2}}}{4} \left( \frac{m_1 k_B T}{\pi \hbar^2 \rho^{2/3}} \right)^{3/4}. \quad (94)$$

Widzimy, że, zgodnie z oczekiwaniami, domieszka wodoru atomowego zwiększa się, gdy wzrasta temperatura.