

4. Układ kontaktujący się termicznie ze zbiornikiem ciepła (rozkład kanoniczny).

Mamy stosunkowo mały układ A kontaktujący się termicznie z dużo większym układem A' – zbiornikiem ciepła i badamy, jak one się zachowują. Z makroskopowego punktu widzenia wyrównają się temperatury, ale nas interesuje mikroskopowy stan układu A : jak będą obsadzone jego stany kwantowe? Ściślej mówiąc, staramy się określić:

ile w warunkach równowagi wynosi prawdopodobieństwo P_r , że układ A znajduje się w dowolnym stanie r o energii E_r ?

$$A + A' = A^*$$

$$E + E' = E^*$$

A – jest to każdy układ mający znacznie mniej stopni swobody niż zbiornik ciepła A' (może to być niewielki układ makroskopowy).

P_r – prawdopodobieństwo, że układ A jest w stanie o energii E_r . Załóżmy, że są to stany niezdegenerowane, czyli dany stan jest realizowany przez jedną konfigurację. P_r jest proporcjonalne do liczby stanów układu.

Jeżeli układ A znajduje się w stanie o energii E_r , to energia zbiornika wynosi $E' = E^* - E_r$. Ale gdy A znajduje się w tym jednym określonym stanie r , wtedy liczba stanów połączonego układu A^* jest równa $\Omega'(E') \cdot \Omega(E_r)$.

$$P(E = E_r) \propto \Omega'(E') \cdot \underbrace{\Omega(E_r)}_1 = \Omega'(E') = \Omega'(E^* - E_r)$$

$$P_r = \Omega'(E^* - E_r)$$

Jeżeli $E_r \ll E^*$, to rozwijamy w szereg Taylora logarytm

$$\ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} E_r - \dots \quad \text{dalsze człony pomijamy}$$

$$\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} = \beta' \quad \text{w stanie równowagi } \beta' = \beta$$

$$\text{czyli } \ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r \Rightarrow \Omega'(E^* - E_r) = \underbrace{\Omega'(E^*)}_C \exp[-\beta E_r]$$

Rozkład z takim prawdopodobieństwem nazywamy rozkładem kanonicznym:

$$P_r = C \cdot \exp[-\beta E_r]$$

C - współczynnik proporcjonalności niezależny od r .

Układ w kontakcie cieplnym opisuje tzw. zespołem kanonicznym. Jeżeli układ może dodatkowo wymieniać cząstki, to do opisu używamy tzw. **dużego** zespołu statystycznego (duży rozkład kanoniczny).

Współczynnik proporcjonalności C można wyznaczyć, korzystając z warunku normalizacji: $\sum_r P_r = 1$, gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich możliwych stanach układu A niezależnie od ich energii. C musi spełniać zależność: $C \sum_r \exp[-\beta E_r] = 1$.

A zatem

$$P_r = \frac{\exp[-\beta E_r]}{\sum_r \exp[-\beta E_r]}$$

Znajomość rozkładu prawdopodobieństwa pozwala nam bardzo łatwo wyliczyć wartości średnie wszystkich parametrów charakteryzujących układ A , kontaktujący się termicznie ze zbiornikiem ciepła o bezwzględnej temperaturze $T = \frac{1}{k\beta}$. Niech parametrem takim będzie na przykład jakaś wielkość y , przyjmująca w stanie r układu A wartość y_r .

Wartość średnia \bar{y} wynosi:

$$\bar{y} = \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r \exp[-\beta E_r] y_r}{\sum_r \exp[-\beta E_r]}.$$

Dla układu makroskopowego prawdopodobieństwo, że energia układu A znajdzie się w przedziale E i $E + dE$ wyraża się wzorem:

$$P(E) = C \Omega(E) \exp[-\beta E]$$

Ponieważ $\Omega(E)$ jest silnie rosnącą funkcją energii, a czynnik eksponentialny jest silnie malejącą funkcją energii, więc z bardzo dobrym przybliżeniem można uznać, że układ jest dokładnie w stanie określonym przez energię \bar{E} .

Funkcja rozdziału

suma stanów cząsteczki $Z = \sum_r \exp[-\beta E_r]$

$$P = \frac{1}{Z} \exp[-\beta E_r] \quad - \text{ dla rozkładu kanonicznego}$$

Przykład (średnia energia układu)

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r = \frac{1}{Z} \sum_r E_r \exp[-\beta E_r] = \frac{1}{Z} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\sum_r \exp[-\beta E_r]}_Z \right)$$

$$\bar{E} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Jeśli znamy funkcję rozdziału, to można policzyć różne wartości średnie układu.