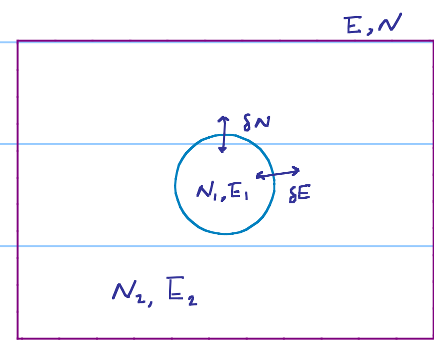
Statistical Physics-10

درس دهم: آنزامبل گراندکانونیک.

Note Title 4/25/2009

آنزامبل گراندکانونیک.

تاکنون با دو آنزامبل میکروکانونیک و کانونیک آشنا شده‌ایم. در آنزامبل میکروکانونیک تعداد ذرات یعنی N و انرژی کل سیستم یعنی E ثابت است. در آنزامبل کانونیک تعداد ذرات ثابت است ولی انرژی ثابت نیست بلکه سیستم با یک منبع در دمای ثابت به تعادل رسیده است. دیدیم که نتایج ترمودینامیکی ناشی از این دو نوع آنزامبل یکسان است. اکنون می‌خواهیم با آنزامبلی آشنا شویم که در آن نه انرژی ثابت است و نه تعداد ذرات، بلکه سیستم با یک منبع به تعادل رسیده است که دما و پتانسیل شیمیایی آن ثابت است. بنابراین سیستم با منبع هم انرژی و هم ذره مبادله می‌کند. برای بعضی از شرایط در واقع ما به چنین آنزامبلی نیاز داریم. مثل وقتی که ترمودینامیک یک دریاچه را که در تماس با هوای بالای آن قرار دارد مطالعه می‌کنیم، یا وقتی که ترمودینامیک یک لایه از جو یا یک قسمتی از اتمسفر خورشید را مطالعه می‌کنیم. شکل زیر سیستمی را نشان می‌دهد که در تماس با یک منبع در دمای ثابت T و پتانسیل شیمیایی μ است.



انرژی کل سیستم و منبع برابر با E و تعداد ذرات کل برابر است با N.

انرژی و تعداد ذرات سیستم را با N_1, E_1 و انرژی و تعداد ذرات منبع را با N_2, E_2 نشان می‌دهیم. واضح است که

$$N = N_1 + N_2, \qquad E = E_1 + E_2 \qquad (۱)$$

تعداد کل میکروحالت‌های سیستم و منبع برابر است با:

$$\Omega(E,N) = \sum_{N_1, E_1} \Omega_1(E_1,N_1)\,\Omega_2(E_2,N_2) \qquad (۲)$$

در حالت تعادل، هر کدام از این میکروحالت‌ها با احتمال یکسان یعنی با احتمال $P = \frac{1}{\Omega(E,N)}$ اتفاق می‌افتند.

حال سوال این است که احتمال اینکه سیستم، یک میکروحالت معین مثل i با انرژی E_i و تعداد ذرات N_i داشته باشد را اتفاق بیفتد چقدر است؟

پاسخ برابر است با:

$$P_i = \frac{1}{\Omega(E,N)} \times \Omega_2(E-E_i, N-N_i) .$$ ۳

اما می‌دانیم که $E_i \lll E$ و $N_i \lll N$. هم چنین می‌دانیم، Ω_2 تابعی است که بستگی آن به انرژی E و تعداد ذرات N نرمی است. بنابراین ←

$$\ln P_i = C + \ln \Omega_2 (E-E_i, N-N_i)$$

$$= C + E_i \left(\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial E_i}\right)_{E_i=0} + N_i \left(\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial N_i}\right)_{N_i=0}$$ ۴

$$= C - E_i \left(\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial E}\right)_{E=E} - N_i \left(\frac{\partial \ln\Omega_2}{\partial N}\right)_{N=N}$$

اما قبلاً گفته‌ایم که $S = k\ln\Omega$. هم چنین از ترمودینامیک می‌دانیم که

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,X} = \frac{1}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,X} = \frac{-\mu}{T}$$ ۵

که در آن x متغیر فزونور سیستم (مثل حجم یا ...) است. در نتیجه ←

$$\ln P_i = C - \beta E_i + \beta\mu N_i \qquad ۶$$

که در آن $\beta = \frac{1}{kT}$. در نتیجه خواهیم داشت:

$$P_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i + \beta\mu N_i} \qquad ۷$$

که در آن Q یک ثابت است و برابر است با:

$$Q(\beta, \beta\mu) = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \qquad ۸$$

که در آن جمع روی تمام حالت‌ها است. Q تابع پارش گراند کانونیک نام دارد. رابطه ۷ احتمال این را می‌دهد که سیستم در یک میکروحالت مشخص مثل i باشد که دارای انرژی E_i و تعداد ذرات N_i باشد. مثل تابع پارش کانونیک، تابع پارش گراند کانونیک نیز همه خصوصیات ترمودینامیکی سیستم را در تعادل به دست می‌دهد. در زیر کمیت‌ها را یک به یک حساب می‌کنیم.

- متوسط انرژی

$$U = \sum_i P_i E_i = \sum_i \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} E_i = \frac{1}{Q}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta} Q\right) \qquad ۹$$

بنابراین

$$\boxed{U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Q} \qquad ۱۰$$

- متوسط تعداد ذرات

$$\bar{N} = \sum_i N_i P_i = \sum_i N_i \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} Q \qquad ۱۱$$

بنابراین

$$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial \beta\mu} \ln Q. \qquad ۱۲$$

- افت و خیز تعداد ذرات.

$$\overline{N^2} - \bar{N}^2 = \frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial^2(\beta\mu)} Q - \left(\frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial\beta\mu} Q\right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)} \ln Q. \qquad ۱۳$$

بنابراین افت و خیز نسبی ذرات برابر خواهد بود با:

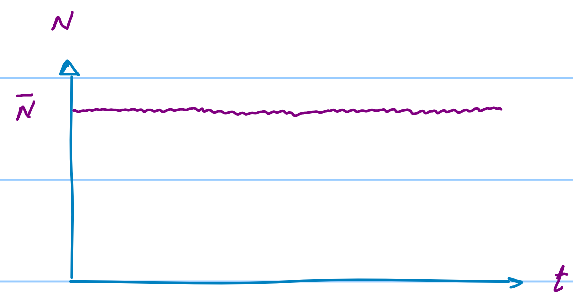
$$\frac{\overline{N^2} - \bar{N}^2}{\bar{N}^2} = \frac{(\ln Q)''}{[(\ln Q)']^2} \qquad ۱۴$$

که در آن علامت ′ به معنای مشتق‌گیری نسبت به $\beta\mu$ است.

حال دقت می‌کنیم که بنابر رابطه‌ی ۱۲، و با توجه به اینکه β و μ کمیت‌های نافزونور هستند، $\ln Q$ یک کمیت فزونور و از مرتبه‌ی $\bar{N}$ است. بنابراین طرف راست رابطه‌ی ۱۴ از مرتبه‌ی $\frac{1}{\bar{N}}$ است. بنابراین نتیجه می‌گیریم که

$$\frac{\sqrt{\overline{N^2} - \bar{N}^2}}{\bar{N}} \sim \frac{1}{N^{1/2}} \qquad ۱۵$$

که برای N های بزرگ تقریباً برابر با صفر است. معنای این این است که افت و خیز N حول مقدار متوسط آن یعنی $\bar{N}$ بسیار کم است و شکل (زیر) و در نتیجه عملاً می‌توان مقدار N را ثابت و برابر با همان $\bar{N}$ گرفت. از این به بعد برای سادگی تعداد متوسط ذرات درون سیستم را به جای $\bar{N}$ با N نشان می‌دهیم.



افت و خیز نسبی N حول مقدار متوسط آن.

• **پارامتر z.** معمول است که بجای پارامتر $\beta\mu$، پارامتر $z := e^{\beta\mu}$ به عنوان یکی از متغیرهای Q بکار برده شود.
بنابراین Q را به عنوان تابعی از β و z (و البته متغیرهای دیگر مثل حجم) می‌نویسیم. در نتیجه می‌توان
روابط گذشته را بازنویسی کرد، به این معنا که می‌نویسیم:

$$\frac{\partial}{\partial \beta\mu} = \frac{dz}{d(\beta\mu)}\frac{\partial}{\partial z} = z\frac{\partial}{\partial z}. \qquad (16)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$\boxed{U = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Q \quad , \quad N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Q} \qquad (17)$$

• **انرژی آزاد.** تابع پارش گراند کانونیک به صورت $Q = \sum_i e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}$ را در نظر بگیرید.
این تابع را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$Q = \sum_N e^{+\beta\mu N} \sum_i^N e^{-\beta E_i} \qquad (18)$$

که در آن $\sum_i^N e^{-\beta E_i}$ جمع روی تمام حالت‌هایی است که دارای N ذره هستند. بنابراین

$$Q = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N \qquad (19)$$

که در آن Z_N تابع پارش کانونیک است. حال با توجه به اینکه دیدیم میزان افت و خیز در N بسیار کم و از مرتبه $N^{-1/2}$
است می‌توانیم در عبارت بالا بجای جمع (؟) عبارت‌ها تنها بزرگترین جمله را نگه داریم. بنابراین

$$Q \simeq e^{\beta\mu\bar{N}} Z_{\bar{N}}$$ ۲۰

و با توجه به اینکه قرار گذاشتیم $\bar{N}$ را به سادگی با N نشان دهیم، و هم چنین با توجه به این که $Z_N = e^{-\beta F_N}$

خواهیم داشت:

$$Q = e^{\beta\mu N - \beta F_N}$$ ۲۱

که در آن F_N انرژی آزاد هلمهولتز است. بنابراین داریم:

$$\ln Q = \beta(\mu N - F_N) = \beta(\mu N - U + ST).$$ ۲۲

از رابطه اول می‌توان عبارت انرژی آزاد را به دست آورد:

$$F_N = \beta\mu N - \ln Q = N \ln z - \ln Q$$ ۲۳

$$= z \ln z \frac{\partial}{\partial z} \ln Q - \ln Q$$

در نتیجه عبارت نهایی انرژی آزاد هلمهولتز برابر است با:

$$\boxed{F_N = \left(z \ln z \frac{\partial}{\partial z} - 1\right) \ln Q.}$$ ۲۴

- معادله‌ی حالت. بنابر رابطه ۲۲ می‌دانیم که

$$\ln Q = \beta(U - TS + \mu N)$$

از روابط ترمودینامیکی می‌دانیم که

$$U = TS + JX + \mu N$$

بنابراین با ترکیب این روابط در رابطه قبلی به نتیجه زیر می‌رسیم:

$$\ln \mathcal{Q} = -\frac{JX}{kT}$$

که در آن J نیروی تعمیم یافته و X جابجایی تعمیم یافته است. در مورد سیستم گازی شکل $JX = -PV$ و بنابراین:

$$\boxed{\ln \mathcal{Q} = \frac{PV}{kT}}$$

باید دقت کنیم که رابطه بالا به تنهایی معادله حالت را به دست نمی‌دهد، زیرا طرف چپ یعنی $\ln \mathcal{Q}$ تابعی از z, β است و نه تعداد ذرات. بنابراین برای پیدا کردن معادله حالت می‌بایست پارامتر z را بین این رابطه و رابطه $N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Q}$ حذف کنیم:

$$\boxed{\ln \mathcal{Q} = \frac{PV}{kT}} \qquad \boxed{N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Q}}$$

حذف z به نفع N

$$\Downarrow$$

$$\boxed{f(P, V, T, N) = 0}$$

معادله حالت.

- **مثال**: در این مثال گاز ایده‌آل کلاسیک را با استفاده از آنسامبل گراند کانونیک حل می‌کنیم.

داریم:

$$\mathcal{Q} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N$$

که در آن Z_N تابع پارش کانونیک است که خب می‌دانیم برابر است با:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

که در آن $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$ طول موج گرمایی است. بنابراین:

$$\mathcal{Q} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

$$Q = e^{\frac{zV}{\lambda^3}} .$$ و یا

در نتیجه به دست می‌آید:

$$\frac{PV}{kT} = \ln Q = \frac{zV}{\lambda^3}$$

$$N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Q = \frac{zV}{\lambda^3}$$

در این شکل خاص پارامتر z به راحتی حذف می‌شود و معادله حالت گاز ایده‌آل به دست می‌آید یعنی $PV = NkT$.

هم چنین انرژی گاز نیز به دست می‌آید:

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q = -\frac{d\lambda}{d\beta}\frac{\partial \ln Q}{\partial\lambda}$$

اما $\frac{d\lambda}{d\beta} = \frac{1}{2}\frac{\lambda}{\beta}$, $\frac{\partial \ln Q}{\partial\lambda} = -3\frac{\ln Q}{\lambda}$. بنابراین

$$U = \frac{3}{2}\frac{\ln Q}{\beta} = \frac{3}{2}PV .$$