Praca Domowa Termodynamika i Fizyka Statystyczna R 2021/2022

Kacper Cybiński

21 kwietnia 2022

1 Zadanie 1

Rozważmy układ o ustalonej objętości V i temperaturze T. Pokaż, że fluktuacje energii w zespole wielkim kanonicznym i kanonicznym $(\Delta E)^2$) różnią się o wyraz proporcjonalny do $(\Delta N)^2$. Jaka jest interpretacja tego wyniku?

2 Rozwiązanie

Rozważmy uklad o objętości V i temperaturze T. Cheemy obliczyć różnicę:

$$(\Delta E_{\omega k})^2 - (\Delta E_k)^2$$

gdzie $(\Delta E_{wk})^2$ to fluktuacje energii w zespole wielkokanonicznym, a $(\Delta E_k)^2$ to fluktuacje energii w zespole kanonicznym. Zacznijmy od fluktuacji w zespole kanonicznym. Srednia wartośc energii jest równa:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp\left(-\beta E_i\right) = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}$$

Natomiast wartość $\langle E^2 \rangle$ jest równa:

$$\left\langle E^2 \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 \exp\left(-\beta E_i\right) = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum_i E_i \exp\left(-\beta E_i\right)\right)$$

$$\left\langle E^2 \right\rangle = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\left(\sum_i \exp\left(-\beta E_i\right)\right)$$

$$\left\langle E^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} + \frac{1}{Z^2}\left(\sum_i E_i \exp\left(-\beta E_i\right)\right)^2 = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} + \langle E \rangle^2$$

Czyli wartose fluktuacji jest równa:

$$(\Delta E_k)^2 = \left\langle E^2 \right\rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} == kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_{V,N}$$

gdzie U to energia wewnętrzna ukladu. Przejdźmy teraz do zespołu wielkokanonicznego. Srednia wartość energii jest równa:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_i E_i \exp\left(-\beta E_i\right) z^N = -\left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V}$$

gdzie $z = \exp(\beta\mu)$. Tutaj zacząłem oznaczać, co jest stałe, ponieważ jest to ważne przy wyprowadzeniu. Policzmy teraz $\langle E^2 \rangle$:

$$\left\langle E^2 \right\rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_i E_i^2 \exp\left(-\beta E_i\right) z^N = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum E_i \exp\left(-\beta E_i\right) z^N \right)_{z,V}$$

$$\left\langle E^2 \right\rangle = -\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{z,V} + \frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)^2_{z,V}$$

Czyli $\left(\Delta E_{wk}\right)^2$ jest równe:

$$\left(\Delta E_{wk}\right)^2 = -\left(\frac{\partial (E)}{\partial \beta} \right)_{z,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{z,V}$$

Zauważmy teraz, ze w ukladzie wielkokanonicznym liczba caastek nie jest stala i także zalezy od temperatury. Skoro $\langle E \rangle$ jest funkcją liczby cząstek, to fluktuacje możemy zapisać jako:

$$\left(\Delta E_{w,k}\right)^2 = kT^2 \left(\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_{z,V} \right)$$

Rozpisując wzory na wartosć oczekiwanal liczby cząstek i energii zauważyć można, żee zachodzi:

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_{z,V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Z drugiej strony mamy:

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial (E)}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Dodatkowo zauważmy, zee

$$(\Delta N)^2 = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Stąd fluktuacje energii dla ukladu wielkokanonicanego będą postaci:

$$\left(\Delta E_{wk}\right)^2 = \left(\Delta E_k\right)^2 + \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)^2_{T,V} (\Delta N)^2$$

A zatem rôżnica fluktuacji będzie rôwna:

$$\left(\Delta E_{wk}\right)^2 - \left(\Delta E_k\right)^2 = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)^2_{T,V} (\Delta N)^2$$

Czyli jest proporcjonalna do fluktuacji energii co należalo pokazać.