

El col·lectiu canònic.

En aquest curs hem tractat fins ara amb sistemes l'energia dels quals es pot escriure com suma de les energies de les seues individualitats: $E = \sum_i \varepsilon_i$. L'exemple paradigmàtic és el gas ideal. A l'hora d'abordar el seu estudi estadístic hem considerat aquest sistema aïllat de la resta de l'univers, amb una energia E i un nombre de partícules N perfectament definides.

Cal precisar però que, quan hem tractat aquests sistemes ideals, l'estadística no s'ha fet sobre un sistema de N partícules, sinó sobre un conjunt d' N sistemes d'una partícula: en el gas ideal cada partícula ocupa tot el volum com si estigués sola. Un gas ideal amb N partícules confinades en un volum V pot ser contemplat com N sistemes d'una partícula que ocupa l'esmentat volum V , on cada sistema monopartícula està dotat, però, del mecanisme de la col·lisió amb una altra partícula que li permet canviar el seu estat quàntic (la seua complexió). L'estadística és realitzada sobre el col·lectiu de totes les complexions o estats quàntics accessibles d'aquesta partícula (col·lectiu microcanònic).

Quan tractem amb sistemes en els que la seua energia no es pot expressar com suma de les energies de les seues individualitats, com ara el gas amb interaccions (gas real) on $E = \sum_i h_i + \sum_{i>j} g_{i,j}$, no podem separar el sistema com suma d'individualitats independents i en conseqüència no podem fer ús del col·lectiu microcanònic. Per a aquests sistemes, l'individualitat és el propi sistema macroscòpic i l'estadística s'haurà de fer sobre un col·lectiu de sistemes macroscòpics. Amb perfecta analogia amb el que hem fet per al microcanònic, considerarem ara un supersistema, aïllat de la resta de l'univers, format per \mathcal{N} sistemes macroscòpics idèntics. Aquesta col·lectivitat tindrà una energia total \mathcal{E} perfectament definida.

En lloc de fer l'estadística sobre les complexions o estats quàntics moleculars, ara ho farem sobre complexions o estats dels sistemes macroscòpics. L'estat d'un sistema macroscòpic ve determinat per les seues coordenades termodinàmiques. En el cas d'un sistema simple podem triar e.g. (T, V) . De la mateixa manera que passa amb les molècules, hi pot haver degeneració, és a dir, poden haver estats macroscòpics diferents (T_1, V_1) i (T_2, V_2) amb la mateixa energia. El fet d'haver transformacions amb variació zero de l'energia interna, $\Delta U = 0$, n'és la prova. En el cas d'un gas ideal, l'estat (T, V) té la mateixa energia que l'estat amb coordenades (T, V') per a qualsevol volum V' . Ara be, no sabrem, en general, determinar la degeneració de sistemes macroscòpics, per la qual cosa calcularem la població més probable d'estats macroscòpics i no de nivells d'energia macroscòpics.

El nostre sistema està format doncs per un conjunt d' \mathcal{N} sistemes macroscòpics idèntics amb una energia global \mathcal{E} i un mecanisme d'intercanvi d'energia (el contacte tèrmic). El nombre de partícules N , el volum V i la temperatura T (però no l'energia interna U) de cada sistema són fixes.

Com el sistemes macroscòpics són discernibles, aleshores, si hi ha \mathcal{N} sistemes hi haurà $\Omega = \mathcal{N}!$ complexions. Ara be, si hi ha N_i sistemes amb les mateixes coordenades termodinàmiques, $N_i!$ permutacions seran inobservables, amb la qual cosa escrivim:

$$\Omega = \mathcal{N}! \prod_i \frac{1}{N_i!} \quad (1)$$

Calculem el màxim de $\ln \Omega$ sotmès a les restriccions \mathcal{N} i \mathcal{E} constants. Construïm la funció:

$$\Phi = \ln \Omega - \alpha (\sum_i N_i - \mathcal{N}) - \beta (\sum_i N_i E_i - \mathcal{E}) \quad (2)$$

Derivant obtenim:

$$N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}, \quad (3)$$

Si ara sumem obtenim:

$$\mathcal{N} = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} \mathcal{Z}, \quad (4)$$

i.e.,

$$e^{-\alpha} = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{Z}}, \quad (5)$$

on \mathcal{Z} és la funció de partició canònica la qual suma sobre estats macroscòpic amb energia E_i :

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (6)$$

Podríem ara calcular β . Per simplicitat assumirem que aquest paràmetre, lligat a l'intercanvi tèrmic, haurà de ser el mateix que el que havíem derivat per a la mateixa lligadura en la teoria cinètica de gasos i també en el col·lectiu microcanònic, $\beta = 1/kT$. Comprovarem que aquesta hipòtesis és correcta en aplicar el formalisme canònic a sistemes ideals.

L'energia total \mathcal{E} és suma de les energies $E_i(T, V)$ dels sistemes macroscòpics:

$$\mathcal{E} = \sum_i N_i E_i = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{Z}} \sum_i E_i e^{-E_i/kT} = \mathcal{N} kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V. \quad (7)$$

Definim $U = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}}$. Aleshores:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V. \quad (8)$$

Calculem \mathcal{Z} d'un gas ideal integrat per dues molècules: $\mathcal{Z} = \sum_i e^{-E_i/kT}$. Com $E_i = \varepsilon_j + \varepsilon_k$ concloem que $\mathcal{Z} = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT} \sum_k e^{-\varepsilon_k/kT} = f^2$, on f és la funció de partició molecular. Ara bé, com les molècules són indistingibles, l'estat quàntic Ψ_{ij} és el mateix que Ψ_{ji} . Açò vol dir que hem sumat de més quan hem calculat \mathcal{Z} . En realitat cal dividir per dos, de manera que $\mathcal{Z} = f^2/2$. Si el gas ideal conté N molècules, el mateix raonament ens porta a que

$$\mathcal{Z} = \frac{f^N}{N!} \quad (9)$$

Si combinem les equacions (8) i (9), tenim que

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V, \quad (10)$$

que és allò que havíem trobat fent ús del col·lectiu microcanònic i confirma que la conjectura $\beta = 1/kT$ que havíem fet és correcta.

Calculem ara l'entropia. Fem la conjectura $\mathcal{S} = k \ln \Omega$. L'entropia d'un sistema individual serà $S = \mathcal{S}/\mathcal{N}$. Amb el concurs de les equacions (1), (3) i (5) obtenim:

$$\mathcal{S} = k \ln \left(\mathcal{N}! \prod_i \frac{1}{N_i!} \right) = k\mathcal{N} \ln \mathcal{N} - k\mathcal{N} - k \sum_i N_i \left(\ln \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{Z}} - \beta E_i \right) + k \sum_i N_i = k\mathcal{N} \ln \mathcal{Z} + \frac{\mathcal{E}}{T} \quad (11)$$

Aleshores,

$$S = \frac{\mathcal{S}}{\mathcal{N}} = k \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T}. \quad (12)$$

Per al cas d'un gas ideal, on es compleix l'equació (9), trobem, per substitució de (9) en (12), que $S = Nk \ln \frac{f^N}{N!} + \frac{U}{T}$. Resultat que ja havíem trobat fent ús del col·lectiu microcanònic i que confirma que la conjectura $\mathcal{S} = k \ln \Omega$ és també correcta.

Ara ja podem procedir a calcular la resta de variables i funcions termodinàmiques en termes de la funció de partició canònica de manera absolutament similar a com vam derivar les seues respectives expressions en termes de la funció de partició molecular. Considerem a manera d'exemple la funció de Helmholtz $F = U - TS$. A partir de (12), tenim que $F = U - kT \ln \mathcal{Z} - U$, i.e.,

$$F = -kT \ln \mathcal{Z} \quad (13)$$

Podem finalment calcular la pressió partir de la seua definició en termes de la funció de Helmholtz, $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, i l'equació (13):

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_T. \quad (14)$$

Tot seguit abordarem el càlcul de \mathcal{Z} en l'espai de fases clàssic (mai tindrem a l'abast les energies quàntiques de sistemes de moltes partícules interactuants) i com una aplicació obtindrem l'equació del gas real. Comencem calculant \mathcal{Z} del gas ideal fent ús de l'espai de fases. En aquest cas tenim que $E = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$, aleshores

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-p_1^2/2mkT} \dots e^{-p_{3N}^2/2mkT} dp_1 \dots dp_{3N} \int \dots \int dq_1 \dots dq_{3N} \quad (15)$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} V^N = \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N \quad (16)$$

$$= f^N \quad (17)$$

Si comparem aquest resulta amb l'equació (9), constatem que ens havem deixat per incorporar la indiscernibilitat (via $N!$). La fórmula correcta per al càlcul de \mathcal{Z} en l'espai de fases és doncs:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-p_1^2/2mkT} \dots e^{-p_{3N}^2/2mkT} dp_1 \dots dp_{3N} dq_1 \dots dq_{3N}. \quad (18)$$

Calculem \mathcal{Z} en el cas d'un sistema real on $E = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + W(q_1, \dots, q_{3N})$:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\int \dots \int e^{-p_1^2/2mkT} \dots e^{-p_{3N}^2/2mkT} dp_1 \dots dp_{3N}}_{(2\pi mkT)^{3N/2}} \underbrace{\int \dots \int e^{-W(q_1, \dots, q_{3N})/kT} dq_1 \dots dq_{3N}}_I \quad (19)$$

El resultat de la integral I depèn de quina siga l'expressió de $W(q_1, \dots, q_{3N})$. Una alternativa al seu càlcul és considerar la fórmula del valor mitjà: $\int_a^b f(x) dx = (b-a)\bar{f}$. El problema és que no coneixem \bar{W}/kT a cada temperatura, però podem escriure:

$$I = \int \dots \int e^{-W(q_1, \dots, q_{3N})/kT} dq_1 \dots dq_{3N} \approx e^{-\bar{W}/kT} (V - V_{eff})^N, \quad (20)$$

on hem restat V_{eff} al volum total V en considerar el volum finit de les molècules, dins del qual no hi poden haver altres molècules. Aquest volum serà proporcional al nombre de molècules $V_{eff} = bN$, on b representa el "volum" d'una molècula. Amb açò,

$$I = \left(1 - b\frac{N}{V}\right)^N e^{-\bar{W}/kT} V^N \quad (21)$$

Si tenim en compte que b és molt petit podem aproximar $\left(1 - b\frac{N}{V}\right)^N \approx 1 - b\frac{N^2}{V}$ (és a dir, considerar tan sol els dos primers termes del desenvolupament de la potència). Amb aquestes aproximacions \mathcal{Z} queda en la forma:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \underbrace{\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N}_{\mathcal{A}} e^{-\bar{W}/kT} V^N \left(1 - b\frac{N^2}{V}\right), \quad (22)$$

i el seu logaritme natural:

$$\ln \mathcal{Z} = \ln \mathcal{A} + N \ln V + \ln \left(1 - b\frac{N^2}{V}\right). \quad (23)$$

Si tenim en comte que $\ln(1-x) \approx -x$ per a valors petits de la variable x , podem escriure

$$\ln \mathcal{Z} = \ln \mathcal{A} + N \ln V - b\frac{N^2}{V}. \quad (24)$$

Podem calcular la pressió d'un gas real a partir de les equacions (14) i (24):

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_T = kT \frac{N}{V} + kT b \frac{N^2}{V^2} \quad (25)$$

Aleshores,

$$PV = NkT + kT b \frac{N^2}{V} = NkT \left(1 + b \frac{N}{V} \right). \quad (26)$$

Si particularitzem per a un mol de gas, $N = N_A$, $V = v$, obtenim la coneguda fórmula del virial fins a primer ordre:

$$Pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} \right), \quad (27)$$

on $B = b N_A$.