

MIT Açık Ders Malzemeleri

<http://ocw.mit.edu>

8.333 İstatistiksel Mekanik I: Parçacıkların İstatistiksel Mekaniği
2007 Güz

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için

<http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr>

sitesini ziyaret ediniz.

IV.D İdeal Gaz

Bölüm II'de tartışıldığı gibi, N parçacıklı bir gazın mikro-durumları, $6N$ boyutlu faz uzayında $\mu \equiv \{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$ noktalarına karşılık gelir. Etkileşmelerin potansiyel enerjisini gözardı edersek, parçacıkların tabi oldukları Hamiltonyen şöyledir,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{q}_i) \right], \quad (\text{IV.26})$$

burada $U(\vec{q})$, V hacimli bir kutuya ait potansiyel enerjidir. Bir mikrokanonik topluluk, enerji, hacim ve parçacık sayısı ile tanımlanır, $M \equiv (E, V, N)$. Bir mikro-durumun birleşik OYF şöyledir

$$p(\mu) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \cdot \begin{cases} 1 & \text{eğer } \vec{q}_i \in \text{kutu, ve } \sum_i \vec{p}_i^2 / 2m = E \quad (\pm \Delta_E) \\ 0 & \text{aksi takdirde} \end{cases}. \quad (\text{IV.27})$$

İzin verilen mikro-durumlarda parçacıkların koordinatları kutunun içinde olmalıdır, momentumları ise $\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 = 2mE$ ile tanımlanan (hiper-)kürenin yüzeyindedir. Dolayısıyla izin verilen faz uzayı, koordinatlardan gelen V^N katkısıyla, momentumlardan gelen $3N$ -boyutlu $\sqrt{2mE}$ yarıçaplı kürenin yüzey alanının çarpımıdır. (Eğer mikro-durum enerjilerinin $E \pm \Delta_E$ enerji aralığında olması kabul edilirse, momentum uzayında alınması gereken hacim, $\Delta_R = \sqrt{2m/E} \Delta_E$ kalınlığında bir (hiper-)küre kabuğunun hacmidir.) d -boyutlu bir kürenin alanı, S_d genelleştirilmiş katı açılı olmak üzere, $\mathcal{A}_d = S_d R^{d-1}$ 'dir.

d -boyutlu katı açılı hesaplamasının kolay bir yolu, d tane Gaussiyen integralinin çarpımına bakmaktır,

$$I_d \equiv \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \right)^d = \pi^{d/2}. \quad (\text{IV.28})$$

I_d 'yi aynı zamanda d -boyutlu uzayın tümü üzerinden alınan bir integral olarak görebiliriz, yani

$$I_d = \int \prod_{i=1}^d dx_i \exp(-x_i^2). \quad (\text{IV.29})$$

İntegrandın küresel simetrisi olduğundan, $R^2 = \sum_i x_i^2$ ile koordinat dönüşümü yapabiliriz. Bu koordinatlarda hacim elemanının $dV_d = S_d R^{d-1} dR$ olduğunu hatırlarsak,

$$I_d = \int_0^\infty dR S_d R^{d-1} e^{-R^2} = \frac{S_d}{2} \int_0^\infty dy y^{d/2-1} e^{-y} = \frac{S_d}{2} (d/2 - 1)!, \quad (\text{IV.30})$$

burada, ilk olarak $y = R^2$ değişken dönüşümünü yapıp, sonra $n!$ için integral gösterimini kullandık. (IV.28) ve (IV.30)'daki ifadelerini eşitleyerek katı açığı için sonuç bulunur,

$$S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{(d/2 - 1)!}. \quad (\text{IV.31})$$

Mevcut faz uzayının hacmi, dolayısıyla, şöyledir,

$$\Omega(E, V, N) = V^N \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} (2mE)^{(3N-1)/2} \Delta_R. \quad (\text{IV.32})$$

Entropi yukarıdaki ifadenin logaritmasından bulunur. Stirling formülünü kullanarak ve büyük N limitinde 1 ve $\ln E \sim \ln N$ derecesindeki terimleri ihmal ederek entropi şöyle yazılır:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \left[N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2\pi mE) - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \right] \\ &= N k_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi e m E}{3N} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$

İdeal gazın özellikleri $TdS = dE + PdV - \mu dN$ ifadesinden çıkarılabilir,

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E}. \quad (\text{IV.34})$$

İçsel enerji, $E = 3Nk_B T/2$, sadece T 'nin bir fonksiyonudur, ve ısı sığası, $C_V = 3Nk_B/2$, sabittir. Durum denklemi şöyle elde edilir;

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N,E} = \frac{N k_B}{V}, \quad \implies \quad PV = N k_B T. \quad (\text{IV.35})$$

Gaz içinde momentumu \vec{p} olan bir parçacık bulmanın koşulsuz olasılığı, denklem (IV.27)'deki birleşik OYF'den, diğer tüm değişkenler üzerinden integral alınarak hesaplanabilir,

$$\begin{aligned} p(\vec{p}_1) &= \int d^3 \vec{q}_1 \prod_{i=2}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i p(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}) \\ &= \frac{V \Omega(E - \vec{p}_1^2/2m, V, N - 1)}{\Omega(E, V, N)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.36})$$

Son ifade, bir parçacığın kinetik enerjisi belirlendiğinde, geriye kalan enerjinin diğer $N - 1$ arasında paylaşıldığını belirtir. Denklem (IV.32)'yi kullanarak,

$$\begin{aligned}
 p(\vec{p}_1) &= \frac{V^N \pi^{3(N-1)/2} (2mE - \vec{p}_1^2)^{(3N-4)/2}}{(3(N-1)/2 - 1)!} \cdot \frac{(3N/2 - 1)!}{V^N \pi^{3N/2} (2mE)^{(3N-1)/2}} \\
 &= \left(1 - \frac{\vec{p}_1^2}{2mE}\right)^{3N/2-2} \frac{1}{(2\pi mE)^{3/2}} \frac{(3N/2 - 1)!}{(3(N-1)/2 - 1)!}.
 \end{aligned} \tag{IV.37}$$

Stirling formülünden, $(3N/2 - 1)!$ 'in $(3(N-1)/2 - 1)!$ 'e oranı yaklaşık $(3N/2)^{3/2}$ 'dir, ve büyük E limitinde,

$$p(\vec{p}_1) = \left(\frac{3N}{4\pi mE}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3N}{2} \frac{\vec{p}_1^2}{2mE}\right). \tag{IV.38}$$

Bu uygun şekilde normalleştirilmiş Maxwell-Boltzmann dağılımıdır, $E = 3Nk_B T/2$ yerine koyularak daha bilindik biçimde yazılabilir,

$$p(\vec{p}_1) = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\vec{p}_1^2}{2mk_B T}\right). \tag{IV.39}$$

IV.E Karışma Entropisi ve Gibbs Paradoksu

Denklem (IV.33)'deki ideal gaz entropi ifadesinin önemli bir kusuru vardır; *kapsamsal değildir*. $(E, V, N) \rightarrow (\lambda E, \lambda V, \lambda N)$ dönüşümü altında entropi $\lambda(S + Nk_B \ln \lambda)$ biçiminde değişir. Fazla terim, koordinatların faz uzayına V^N katkısından gelir. Bu zorluk, iki gazın *karışma entropisi* ile yakından ilişkilidir. Aynı T sıcaklığında, başlangıçta V_1 ve V_2 hacimlerini kaplayan iki ayrı gaz düşünelim. Aralarındaki bölme kaldırıldığında, gazlar genişip $V = V_1 + V_2$ ortak hacmini doldurur. Gazların karışma süreci açıkça tersinmezdir, ve şimdi hesaplayacağımız gibi entropide bir artışa yolaçar. Denklem (IV.33) gereğince başlangıç entropisi,

$$S_i = S_1 + S_2 = N_1 k_B (\ln V_1 + \sigma_1) + N_2 k_B (\ln V_2 + \sigma_2), \tag{IV.40}$$

burada,

$$\sigma_\alpha = \ln\left(\frac{4\pi em_\alpha}{3} \cdot \frac{E_\alpha}{N_\alpha}\right)^{3/2}, \tag{IV.41}$$

entropiye α gazının momentum katkısıdır. Bir tekdüze gaz için $E_\alpha/N_\alpha = 3k_B T/2$ olduğundan,

$$\sigma_\alpha(T) = \frac{3}{2} \ln(2\pi em_\alpha k_B T). \tag{IV.42}$$

Gazın sıcaklığı karışmayla değişmez, çünkü

$$\frac{3}{2}k_B T_f = \frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2} = \frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2} = \frac{3}{2}k_B T. \quad (\text{IV.43})$$

Karışmış gazın son entropisi şudur,

$$S_f = N_1 k_B \ln(V_1 + V_2) + N_2 k_B \ln(V_1 + V_2) + k_B (N_1 \sigma_1 + N_2 \sigma_2). \quad (\text{IV.44})$$

Sadece sıcaklığa bağlı olan momentumlardan gelen katkıda bir değişiklik olmaz. Karışma entropisi,

$$\Delta S_{\text{Mix}} = S_f - S_i = N_1 k_B \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V}{V_2} = -N k_B \left[\frac{N_1}{N} \ln \frac{V_1}{V} + \frac{N_2}{N} \ln \frac{V_2}{V} \right], \quad (\text{IV.45})$$

sadece koordinatların katkısından gelir. Yukarıdaki ifade kolayca çok sayıda bileşenin karışımı için genellenebilir: $\Delta S_{\text{Mix}} = -N k_B \sum_{\alpha} (N_{\alpha}/N) \ln(V_{\alpha}/V)$.

Gibbs Paradoksu, başlangıçta bölmenin iki yanındaki gazlar özdeş ve aynı yoğunlukta, $n = N_1/V_1 = N_2/V_2$, ise ne olacağı sorusuyla ilişkilidir. Bölmeyi çıkarmak veya takmak sistemin durumunu değiştirmedikinden karışım entropisi olmaması gerekir, ancak denklem (IV.45) böyle bir entropi değişimi öngörür. Paradoksun çözümü için, bölmeyi çıkarıp tekrar taktığımızda sistem gerçekte ilk durumuna dönse de, iki bölmeyi dolduran asıl parçacıklar aynı değildir. Ama varsayım gereği parçacıklar özdeş olduklarından ilk ve son durumlar ayırt edilemezler. Başka deyişle, *farklı* parçacıkların yer değiştirmesi şu iki duruma yol açarken,

$$\frac{\bullet}{A} \mid \frac{\circ}{B} \quad \text{ve} \quad \frac{\circ}{A} \mid \frac{\bullet}{B},$$

özdeş parçacıkların benzer değişiminin, aşağıda olduğu gibi, etkisi yoktur

$$\frac{\bullet}{A} \mid \frac{\bullet}{B} \quad \text{ve} \quad \frac{\bullet}{A} \mid \frac{\bullet}{B}.$$

Bu yüzden, N tane özdeş parçacığın faz uzayını, olası permutasyonların sayısı oranında fazla saydık. Ayırt edilemez mikro-durumlara yol açan (IV.32) tane permutasyon olduğundan, denklem şöyle düzeltilmelidir,

$$\Omega(N, E, V) = \frac{V^N}{N!} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} (2mE)^{(3N-1)/2} \Delta_R, \quad (\text{IV.46})$$

böylece, entropinin yeni hali şöyle olur,

$$S = k_B \ln \Omega = k_B [N \ln V - N \ln N + N \ln e] + N k_B \sigma = N k_B \left[\ln \frac{eV}{N} + \sigma \right]. \quad (\text{IV.47})$$

Logaritmanın değişkeni V 'den V/N 'ye değiştiğinden, son ifade artık kapsamsaldır.

Karışma entropileri, denklem (IV.47) kullanılarak yeniden hesaplanabilir. Farklı gazların karışımı için,

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{Mix}} = S_f - S_i &= N_1 k_B \ln \frac{V}{N_1} + N_2 k_B \ln \frac{V}{N_2} - N_1 k_B \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k_B \ln \frac{V_2}{N_2} \\
 &= N_1 k_B \ln \left(\frac{V}{N_1} \cdot \frac{N_1}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V}{N_2} \cdot \frac{N_2}{V_2} \right) \quad (\text{IV.48}) \\
 &= -N k_B \left[\frac{N_1}{N} \ln \frac{V_1}{V} + \frac{N_2}{N} \ln \frac{V_2}{V} \right],
 \end{aligned}$$

tıpkı daha önce denklem (IV.45)'te elde edildiği gibi. İki özdeş gazın, $N_1/V_1 = N_2/V_2 = (N_1 + N_2)/(V_1 + V_2)$ koşuluyla "karışımı" için

$$\Delta S_{\text{Mix}} = S_f - S_i = (N_1 + N_2) k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 k_B \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 k_B \ln \frac{V_2}{N_2} = 0. \quad (\text{IV.49})$$

Dikkat edilirse, özdeş parçacıkların permutasyonu hesaba katıldığında, son durumda mevcut hacim, farklı parçacıklar için $V^{N_1+N_2}/N_1!N_2!$, ve özdeş parçacıklar için $V^{N_1+N_2}/(N_1 + N_2)!$ 'dir.

- Mikrokanonik entropi üzerine ek yorumlar:

1. Bir katı matris içinde iki seviyeli safsızlıklar örneğinde (kısım IV.C), fazladan M çarpanına gerek yoktur çünkü kusurlar konumlarıyla ayırt edilebilirler.
2. Denklem (IV.47)'deki ideal gaz entropisinin düzeltilmiş formülü, denklem (IV.34) ve (IV.35)'teki enerji ve basınç hesaplarını etkilemez. Kimyasal potansiyeli yoğun olarak elde etmek için ise gereklidir,

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = - \frac{S}{N} + \frac{5}{2} k_B = k_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right]. \quad (\text{IV.50})$$

3. Özdeş parçacıkların yukarıdaki şekilde ele alınması biraz yapaydır. Çünkü özdeş parçacık kavramı klasik mekanik çerçevesine kolayca oturmaz. Hamilton hareket denklemlerini bilgisayarda uygulamak için, N tane parçacığın koordinatlarının kaydı tutulmalıdır. Bilgisayarda yer değiştiren parçacıkları ayırt etmenin zorluğu yoktur. Bunların faz uzaylarının ayırt edilemezliği, bir anlamda klasik istatistiksel mekaniğin bir ek postülatıdır. Bu problem kuantum istatistiksel mekaniği çerçevesinde zarif bir şekilde halledilir. Özdeş parçacıkların kuantum mekaniğindeki tanımı, dalga fonksiyonunun uygun biçimde simetrik hale getirilmesini gerektirir. Buna ilişkin kuantum mikro-durumları, daha sonra göreceğimiz gibi M çarpanını doğal olarak içerir.

4. Yine kuantum istatistiksel mekaniğinde giderilen (IV.47)'deki ifadenin bir başka

sorunu ise q ve p 'nin ölçü birimlerinin değişiminde karşımıza çıkan keyfi sabittir. Faz uzayının hacmi, koordinat ve eşlenik momentumların çarpımı pq 'ları içerir, ve dolayısıyla (eylem)^N boyutundadır. Kuantum mekaniği, eylemin doğru ölçüsünü Planck sabiti h ile sağlar. Bu kuantum sonuçlarının beklentisiyle, bundan sonra özdeş parçacıkların faz uzayının ölçüsünü şöyle yazacağız

$$d\Gamma_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i. \quad (\text{IV.51})$$

IV.F Kanonik Topluluk

Mikrokanonik toplulukta, büyük makroskopik bir sistemin enerjisi E kesin olarak belirlenmiştir ve sistemin denge sıcaklığı T , bunun bir sonucu olarak türetilir (denklem (IV.7)). Oysa termodinamik bakış açısından, E ve T her ikisi de durum fonksiyonudur ve aynı önemdedir. Sistemin sıcaklığının belirlendiği ve içsel enerjisinin oradan türetildiği bir istatistiksel mekanik formülasyonu oluşturmak mümkündür. Bu, makro durumların $M \equiv (T, \mathbf{x})$ ile belirtildiği, sistem üzerinde dışarıdan iş yapılmasına değil ama sisteme ısı girişine izin verilen, *kanonik topluluk* formülasyonu ile yapılır. S sistemi bir R rezervuarı ile temas halinde, sabit sıcaklıkta tutulur. *Rezervuar*, S ile etkileşmesi, sıcaklığını değiştirmeyecek kadar büyük, bir başka makroskopik sistemdir. S 'nin çeşitli mikro-durumlarının olasılıkları $p_{(T,x)}(\mu)$ 'yi bulmak için, birleşik sistem $R \oplus S$ 'nin, enerjisi $E_{\text{Tot}} \gg E_S$ olan bir mikrokanonik topluluğa ait olduğu hatırlanmalıdır. Denklem (IV.3)'te olduğu gibi, mikro-durumların ($\mu_S \otimes \mu_R$) birleşik olasılığı şöyledir:

$$p(\mu_S \otimes \mu_R) = \frac{1}{\Omega_{S \oplus R}(E_{\text{Tot}})} \cdot \begin{cases} 1 & \text{eğer } \mathcal{H}_S(\mu_S) + \mathcal{H}_R(\mu_R) = E_{\text{Tot}} \\ 0 & \text{aksi takdirde} \end{cases}. \quad (\text{IV.52})$$

S 'nin mikro-durumlarının koşulsuz olasılığı şöyle elde edilir:

$$p(\mu_S) = \sum_{\{\mu_R\}} p(\mu_S \otimes \mu_R). \quad (\text{IV.53})$$

μ_S belirlendiğinde, yukarıdaki toplam, $E_{\text{Tot}} - \mathcal{H}_S(\mu_S)$ enerjili rezervuarın mikro-durumları ile kısıtlıdır. Bu durumların sayısı rezervuarın entropisi ile ilişkilidir, ve böylece,

$$p(\mu_S) = \frac{\Omega_R(E_{\text{Tot}} - \mathcal{H}_S(\mu_S))}{\Omega_{S \oplus R}(E_{\text{Tot}})} \propto \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(E_{\text{Tot}} - \mathcal{H}_S(\mu_S)) \right]. \quad (\text{IV.54})$$

Varsayım gereği sistemin enerjisi rezervuarinkine göre önemsiz olduğundan,

$$S_R(E_{\text{Tot}} - \mathcal{H}_S(\mu_S)) \approx S_R(E_{\text{Tot}}) - \mathcal{H}_S(\mu_S) \frac{\partial S_R}{\partial E_R} = S_R(E_{\text{Tot}}) - \frac{\mathcal{H}_S(\mu_S)}{T}. \quad (\text{IV.55})$$

Altsimge S'yı yazmadan, normalleştirilmiş olasılıklar şöyle verilir,

$$p_{(T, \mathbf{x})}(\mu) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\mu)}}{Z(T, \mathbf{x})}. \quad (\text{IV.56})$$

Aşağıdaki normalleştirme,

$$Z(T, \mathbf{x}) = \sum_{\{\mu\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mu)}, \quad (\text{IV.57})$$

üleşim fonksiyonu olarak bilinir, ve $\beta \equiv 1/k_B T$. (Dikkat edilirse, denklem (IV.56)'ya benzer olasılıklar denklem (IV.25) ve (IV.39)'da da sistemin bir kısmı geri kalanıyla dengede ele alındığında elde edilmişti.)

Sistem S'nin içsel enerjisi E iyi tanımlı mıdır? Mikrokanonik topluluğun aksine, bir rezervuarla ısı alışverişi yapan bir sistemin enerjisi rassal bir değişkendir. Enerjinin olasılık dağılımı $p(\mathcal{E})$, $p(\mu)$ 'daki μ değişkeninden $\mathcal{H}(\mu)$ 'ye geçilerek şöyle bulunur:

$$p(\mathcal{E}) = \sum_{\{\mu\}} p(\mu) \delta(\mathcal{H}(\mu) - \mathcal{E}) = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}}}{Z} \sum_{\{\mu\}} \delta(\mathcal{H}(\mu) - \mathcal{E}). \quad (\text{IV.58})$$

Kısıtlı toplam, uygun enerjideki mikro-durumların sayısı $\Omega(\mathcal{E})$ olduğundan,

$$p(\mathcal{E}) = \frac{\Omega(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}}{Z} = \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{S(\mathcal{E})}{k_B} - \frac{\mathcal{E}}{k_B T} \right] = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{F(\mathcal{E})}{k_B T} \right], \quad (\text{IV.59})$$

burada, *Helmholtz serbest enerjisi* ile ilişkisini öngörerek, $F = \mathcal{E} - TS(\mathcal{E})$ olarak yazdık. $p(\mathcal{E})$ olasılığı, $F(\mathcal{E})$ 'nin de minimum olduğu, bir *en olası enerji* E^* noktasında keskin bir tepe yapar. Kısım (II.F)'deki üstellerin toplamı için verilen sonuçları kullanarak,

$$Z = \sum_{\{\mu\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mu)} = \sum_{\mathcal{E}} e^{-\beta F(\mathcal{E})} \approx e^{-\beta F(E^*)}. \quad (\text{IV.60})$$

Denklem (IV.59)'daki dağılımdan hesaplanan *ortalama* enerji şöyledir,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\mu} \mathcal{H}(\mu) \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\mu)}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\mu} e^{-\beta \mathcal{H}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (\text{IV.61})$$

Benzer bir ifade, termodinamikte, enerji için karşımıza çıkmıştı (denklem (I.37)),

$$E = F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\mathbf{x}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}. \quad (\text{IV.62})$$

Denklem (IV.60) ve (IV.61) birlikte, şu tanımlı yapmamızı teşvik eder,

$$F(T, \mathbf{x}) = -k_B T \ln Z(T, \mathbf{x}). \quad (\text{IV.63})$$

Ancak, dikkat edilirse, denklem (IV.60) en olası enerji ile ilgiliyken, denklem (IV.61)'de ise ortalama enerji vardır. Enerjinin bu iki değeri ne kadar yakındır? Olasılık dağılımı $p(\mathcal{E})$ 'nin genişliği hakkında, $\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c$ varyansını hesaplayarak bir fikir edinebiliriz. Bu hesap en kolay, $Z(\beta)$ 'nin \mathcal{H} 'nin karakteristik fonksiyonuyla orantılı olduğunu (*ik* yerine β yazıp) görerek yapılabilir,

$$-\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_{\mu} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad \text{and} \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \sum_{\mu} \mathcal{H}^2 e^{-\beta \mathcal{H}}. \quad (\text{IV.64})$$

\mathcal{H} 'nin kümülanları $\ln Z(\beta)$ ile türetilir,

$$\langle \mathcal{H} \rangle_c = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (\text{IV.65})$$

ve

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \frac{1}{Z} \sum_{\mu} \mathcal{H}^2 e^{-\beta \mathcal{H}} - \frac{1}{Z^2} \left(\sum_{\mu} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \beta}. \quad (\text{IV.66})$$

Daha genel olarak, \mathcal{H} 'nin n inci kümülanı şöyledir,

$$\langle \mathcal{H}^n \rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n \ln Z}{\partial \beta^n}. \quad (\text{IV.67})$$

Denklem (IV.66)'dan,

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c = -\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial (1/k_B T)} = k_B T^2 \left. \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} \right|_{\mathbf{x}}, \quad \Rightarrow \quad \langle \mathcal{H}^2 \rangle_c = k_B T^2 C_{\mathbf{x}}, \quad (\text{IV.68})$$

yazılabilir, burada, ısı sığasını, ortalama enerji $\langle \mathcal{H} \rangle$ 'nin ısıl türevi olarak tanımladık. Denklem (IV.68), ortalama ve en olası enerjii birbiri yerine kullanmanın haklı olduğunu gösterir, çünkü $p(\mathcal{E})$ dağılımının genişliği ancak $\sqrt{\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c} \propto N^{1/2}$ ile orantılıdır. Bağıl hata $\sqrt{\langle \mathcal{H}^2 \rangle_c} / \langle \mathcal{H} \rangle_c$ termodinamik limitte $1/\sqrt{N}$ gibi sifıra gider. (Aslında denklem (IV.67) \mathcal{H} 'nin tüm kümülanlarının N . ile orantılı olduğunu gösterir.) Dolayısıyla, bir kanonik toplulukta, enerjinin OYF için şu yaklaşıklık kullanılabilir:

$$p(\mathcal{E}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta F(\mathcal{E})} \approx \exp \left(-\frac{(\mathcal{E} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2}{2k_B T^2 C_{\mathbf{x}}} \right) \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_{\mathbf{x}}}}. \quad (\text{IV.69})$$

Yukarıdaki dağılım, kanonik toplulukta içsel enerjii $N \rightarrow \infty$ limitinde tartışmasız kılacak kadar keskindir. Bazı sürekli faz geçişlerinde olduğu gibi, ısı sığası $C_{\mathbf{x}}$

ırsaksa eğer, biraz daha dikkat etmek gerekir.

Denklem (IV.56)'daki kanonik olasılıklar, *ortalama enerjiyi zorlayarak* elde edilmiş (kısım (II.G)'deki gibi) nesnel tahminlerdir. Kanonik topluluğun entropisi doğrudan denklem (IV.56)'dan da (denklem (III.68)'i kullanarak) şöyle hesaplanabilir,

$$S = -k_B \langle \ln p(\mu) \rangle = -k_B \langle (-\beta \mathcal{H} - \ln Z) \rangle = \frac{E - F}{T}, \quad (\text{IV.70})$$

burada, yine denklem (IV.63)'ü kullanıp $\ln Z$ 'den serbest enerjiye geçildi. Sonlu bir sistemde kanonik ve mikrokanonik olasılıklar farklıdır. Ancak, $N \rightarrow \infty$ *termodinamik limitinde* kanonik olasılıklar, ortalama enerji etrafında öylesine keskin tepe oluşturur ki özünde o enerjideki mikrokanonik ortalamalardan ayırt edilemezler. Aşağıdaki tablo iki toplulukta kullanılan “reçeteleri” karşılaştırmaktadır.

Topluluk	Makro-durum	$p(\mu)$	Normalleştirme
Mikrokanonik	(E, \mathbf{x})	$\delta_{\Delta}(\mathcal{H}(\mu) - E)/\Omega$	$S(E, \mathbf{x}) = k_B \ln \Omega$
Kanonik	(T, \mathbf{x})	$\exp(-\beta \mathcal{H}(\mu))/Z$	$F(T, \mathbf{x}) = -k_B T \ln Z$

Tablo 3: Kanonik ve mikrokanonik toplulukların karşılaştırılması.