$$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{n_1,n_2,\dots\\(\sum_i n_i=N)}}\lambda^N e^{-\beta\sum_i n_i\varepsilon_i}=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{n_1,n_2,\dots\\(\sum_i n_i=N)}}e^{\beta\mu\sum_i n_i}e^{-\beta\sum_i n_i\varepsilon_i}=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{n_1,n_2,\dots\\(\sum_i n_i=N)}}\left(e^{\beta(\mu-\varepsilon_1)}\right)^{n_1}\left(e^{\beta(\mu-\varepsilon_2)}\right)^{n_2}\cdots$$

$$=\sum_{n_1=0}^{n_{1\max}}\sum_{n_2=0}^{n_{2\max}}\left(e^{\beta(\mu-\varepsilon_1)}\right)^{n_1}\left(e^{\beta(\mu-\varepsilon_2)}\right)^{n_2}\cdots=\left(\sum_{n_1=0}^{n_{1\max}}\left(e^{\beta(\mu-\varepsilon_1)}\right)^{n_1}\right)\left(\sum_{n_2=0}^{n_{2\max}}\left(e^{\beta(\mu-\varepsilon_2)}\right)^{n_2}\right)\cdots=\prod_k\left(\sum_{n_k=0}^{n_{k\max}}\left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k}\right)$$

ПОКАЗАЋЕМО ДА ВАЖИ ~~[illegible]~~ ЈЕДНАКОСТ КОЈУ СМО КОРИСТИЛИ НА ПРИМЕРУ ДВЕ ОРБИТАЛЕ:

$$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{n_1\; n_2\\(n_1+n_2=N)}}a^{n_1}b^{n_2}=\left(\sum_{n_1=0}^{\infty}a^{n_1}\right)\left(\sum_{n_2=0}^{\infty}b^{n_2}\right)$$

НАПИШИМО ЧЛАНОВЕ ИЗРАЗА СА ЛЕВЕ СТРАНЕ:

$N=0 \quad 1$

$N=1 \quad a+b$

$N=2 \quad a^2+ab+b^2$

$N=3 \quad a^3+a^2b+ab^2+b^3$

$N=4 \quad a^4+a^3b+a^2b^2+ab^3+b^4$

САБЕРИМО ЧЛАНОВЕ ДИЈАГОНАЛНО: $(1+b+b^2+b^3+b^4+\dots)+(a+ab+ab^2+ab^3+\dots)+(a^2+a^2b+a^2b^2+a^2b^3+\dots)+(a^3+a^3b+a^3b^2+\dots)+\dots=\sum_{n_2=0}^{\infty}a^0b^{n_2}+\sum_{n_2=0}^{\infty}a^1b^{n_2}+\sum_{n_2=0}^{\infty}a^2b^{n_2}+\dots=\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}a^{n_1}b^{n_2}=\left(\sum_{n_1=0}^{\infty}a^{n_1}\right)\left(\sum_{n_2=0}^{\infty}b^{n_2}\right)$.

ФЕРМИ-ДИРАКОВА СТАТИСТИКА СЕ ДОБИЈА ЗА $n_{k\max}=1$. ТАДА ЈЕ ПАРТИЦИОНА ФУНКЦИЈА ВЕЛИКОГ КАНОНСКОГ АНСАМБЛА ЈЕДНАКА $\Xi_{FD}=\prod_k\left(1+\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)$. БОЗЕ-АЈНШТАЈНОВА СТАТИСТИКА СЕ ДОБИЈА ЗА $n_{k\max}=\infty$:

$$\Xi_{BA}=\prod_k\left(1+\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}+\left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^2+\dots\right)=\prod_k\frac{1}{1-\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

– СУМА КОНВЕРГИРА ЗА $|\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}|<1$, ТЈ. $|\lambda|<1 \Rightarrow \mu\le 0$. ХЕМИЈСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ БОЗОНА ЈЕ УВЕК НЕГАТИВАН ДОК КОД ФЕРМИОНА НЕМА ОГРАНИЧЕЊА. ОБЕ ПАРТИЦИОНЕ ФУНКЦИЈЕ СЕ МОГУ ПРЕДСТАВИТИ ЈЕДИНСТВЕНИМ ИЗРАЗОМ $\Xi_{FD/BA}=\prod_k\left(1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{\pm1}$. ЊЕГОВ ЛОГАРИТАМ ИЗНОСИ $\ln\Xi_{FD/BA}=\pm\sum_k\ln\left(1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)$. ТЕРМОДИНАМИЧКА ВРЕДНОСТ БРОЈА ЧЕСТИЦА ЈЕ

$$N=\langle N\rangle=\sum_k\langle n_k\rangle=\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial(\beta\mu)}\right)_{\beta,V}=\lambda\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\lambda}\right)_{\beta,V}=\sum_k\frac{\pm\lambda\left(\pm e^{-\beta\varepsilon_k}\right)}{1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}=\sum_k\frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}{1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

А СРЕДЊА ЗАУЗЕТОСТ ОДГОВАРАЈУЋЕГ СТАЊА $\langle n_k\rangle=\dfrac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}{1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}=\dfrac{1}{\frac{1}{\lambda}e^{\beta\varepsilon_k}\pm1}=\dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}\pm1}$

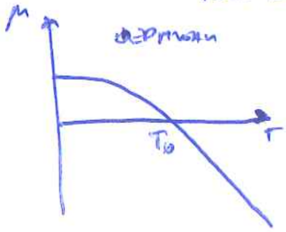
ИЗРАЗИ ЗА ЕНЕРГИЈУ И ПРИТИСАК СУ:

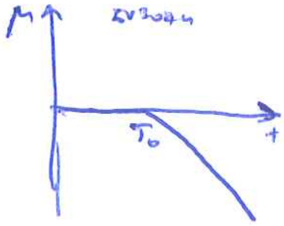
$$E=\langle E\rangle=\sum_k\langle n_k\rangle\varepsilon_k=\sum_k\frac{\lambda\varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}},\quad \Omega=-PV=-kT\ln\Xi\Rightarrow PV=\pm kT\sum_k\ln\left(1\pm\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right).$$

БОЛЦМАНОВА СТАТИСТИКА СЕ ДОБИЈА ИЗ БОЗЕ-АЈНШТАЈНОВЕ И ФЕРМИ-ДИРАКОВЕ СТАТИСТИКЕ КАДА ЈЕ $\lambda\ll1$, ТЈ. $\mu\ll0$:

$\langle n_k\rangle=\dfrac{1}{\frac{1}{\lambda}e^{\beta\varepsilon_k}\pm1}\approx\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}$. МОЖЕ СЕ ПОКАЗАТИ ДА ЈЕ УСЛОВ $\mu\ll0$ ЕКВИВАЛЕНТАН $\frac{V}{N}\gg\lambda_T^3$

ГДЕ ЈЕ $\lambda_T=\dfrac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ ДЕ БРОЈЛИЈЕВА ТОПЛОТНА ТАЛАСНА ДУЖИНА.





$$\frac{N\lambda_T^3}{V}\approx\begin{cases}4800 & \text{НА } T=300K \text{ ЗА ЕЛЕКТРОНСКИ ГАС}\\ 3500 & \text{НА } T=3K \text{ ЗА } {}^4He\end{cases}$$

ГИБСОВА ЕНТРОПИЈСКА ФОРМУЛА

ГИБСОВА ЕНТРОПИЈСКА ФОРМУЛА ПОВЕЗУЈЕ РАСПОДЕЛУ ВЕРОВАТНОЋЕ ДА СЕ СИСТЕМ НАЂЕ У МИКРОСТАЊУ СА ЕНТРОПИЈОМ. ОНА ВАЖИ ЗА БИЛО КОЈИ АНСАМБЛ. РАЗМОТРИМО ЈЕ САДА ЗА ИЗВОЂЕЊЕ СИСТЕМЕ ЗБОГ ЈЕДНОСТАВНИЈЕ НОТАЦИЈЕ. НЕКА СИСТЕМ РАЗМЕЊУЈЕ ЕКСТЕНЗИВНЕ ПРОМЕНЉИВЕ $X_1 \ldots X_n$ СА РЕЗЕРВОАРОМ И НЕКА СУ ПРОМЕНЉИВЕ $X_{n+1}, \ldots X_t$ КОНСТАНТНЕ У СИСТЕМУ, ТАДА ЈЕ РАСПОДЕЛА ВЕРОВАТНОЋЕ НАЛАЖЕЊА СИСТЕМА У МИКРОСТАЊУ СА ПРОМЕНЉИВАМА $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \ldots \hat{X}_n$ ЈЕДНАКА $P(\hat{X}_1, \ldots \hat{X}_n) = \frac{1}{Q} e^{-\frac{\sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i}{k}} = e^{-\frac{S[F_1 \ldots F_n]}{k}} e^{-\frac{\sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i}{k}}$. ПОКАЖИМО ДА ЗА ТУ РАСПОДЕЛУ ВЕРОВАТНОЋЕ, ЕНТРОПИЈА СИСТЕМА ИЗНОСИ: $S = -k \sum_{\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n} P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n) \ln P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)$. НАЂИМО ПРВО ЛОГАРИТАМ P:
$\ln P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n) = -\frac{1}{k} S[F_1 \ldots F_n] - \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i$. ЗАМЕНОМ У ГИБСОВУ ЕНТРОПИЈСКУ ФОРМУЛУ ДОБИЈАМО:
$S = -k \sum_{\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n} P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n) \left[-\frac{1}{k} S[F_1 \ldots F_n] - \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i \right] = S[F_1 \ldots F_n] + \sum_i F_i X_i = S$. ПОСЛЕДЊА ЈЕДНАКОСТ ПРЕДСТАВЉА ИНВЕРЗНУ ЛЕЖАНДРОВУ ТРАНСФОРМАЦИЈУ. ПОЛАЗЕЋИ ОД ГИБСОВЕ ЕНТРОПИЈСКЕ ФОРМУЛЕ МОЖЕМО ДОБИТИ РАСПОДЕЛЕ ВЕРОВАТНОЋЕ ЗА СВАКИ АНСАМБЛ АКО ПРИМЕНИМО ПРИНЦИП МАКСИМУМА ЕНТРОПИЈЕ.

ПРИМЕР ИЗВЕСТИ РАСПОДЕЛУ ВЕРОВАТНОЋЕ ЗА а) МИКРОКАНОНСКИ, б) КАНОНСКИ АНСАМБЛ ПОМОЋУ ГИБСОВЕ ЕНТРОПИЈСКЕ ФОРМУЛЕ.

РЕШЕЊЕ а) P_i ПРЕДСТАВЉА ВЕРОВАТНОЋУ ДА СЕ СИСТЕМ НАЂЕ У i-ТОМ МИКРОСТАЊУ. ГИБСОВА ЕНТРОПИЈСКА ФОРМУЛА ИЗНОСИ:
$S = -k \sum_{i=1}^{G(E)} P_i \ln P_i$. ЊУ ЈЕ ПОТРЕБНО МАКСИМИЗОВАТИ УЗ УСЛОВ НОРМАЛИЗАЦИЈЕ $\sum_i^{G(E)} P_i = 1$, ГДЕ ЈЕ $G(E)$ УКУПАН БРОЈ МИКРОСТАЊА. УСЛОВНИ ЕКСТРЕМУМ СЕ ОДРЕЂУЈЕ ПОМОЋУ ~~ЛЕЖАНДРОВЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ~~ ЛАГРАНЖОВЕ ФУНКЦИЈЕ $\mathcal{L} = -k \sum_{i=1}^{G(E)} P_i \ln P_i - \lambda \left(\sum_{i=1}^{G(E)} P_i - 1 \right)$:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_i} = 0 = -k \ln P_i - k P_i \frac{1}{P_i} - \lambda \Rightarrow P_i = e^{\frac{\lambda + k}{-k}} = C = \mathrm{const}.$$

ЗАМЕНОМ P_i У УСЛОВ ДОБИЈАМО

$$\sum_{i=1}^{G(E)} P_i = 1 = G(E) \cdot C \Rightarrow C = \frac{1}{G(E)} \quad \text{и} \quad P_i = \frac{1}{G(E)}.$$

РАСПОДЕЛА ВЕРОВАТНОЋЕ У МИКРОКАНОНСКОМ АНСАМБЛУ ЈЕ УНИФОРМНА. БОЛЦМАНОВУ ЕНТРОПИЈСКУ ФОРМУЛУ ДОБИЈАМО ЗАМЕНОМ P_i У S: $S = -k \sum_{i=1}^{G(E)} \frac{1}{G(E)} \ln \frac{1}{G(E)} = k \ln G(E)$.

б) $P(E_i)$ ПРЕДСТАВЉА ВЕРОВАТНОЋУ ДА СЕ СИСТЕМ НАЂЕ У МИКРОСТАЊУ СА ЕНЕРГИЈОМ E_i. МАКСИМИЗУЈЕМО ЕНТРОПИЈУ УЗ УСЛОВЕ $\sum_i P(E_i) = 1$ И $\sum_i E_i P(E_i) = E$. ЛАГРАНЖЕВА ФУНКЦИЈА ИЗНОСИ:

$$\mathcal{L} = -k \sum_i P(E_i) \ln P(E_i) - \lambda_1 \left(\sum_i P(E_i) - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_i E_i P(E_i) - E \right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P(E_i)} = 0 = -k \ln P(E_i) - k P(E_i) \frac{1}{P(E_i)} - \lambda_1 - \lambda_2 E_i \Rightarrow P(E_i) = e^{-\frac{(k + \lambda_1 + \lambda_2 E_i)}{k}} = C e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}}.$$

ИЗ УСЛОВА НОРМАЛИЗАЦИЈЕ НАЛАЗИМО: $\sum_i P(E_i) = C \sum_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\sum_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}}}$. ИСКОРИСТИМО ДРУГИ УСЛОВ: $\sum_i E_i P(E_i) = C \sum_i E_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} = E$. ЗАМЕНОМ $P(E_i)$ У ИЗРАЗ ЗА ЕНТРОПИЈУ ДОБИЈАМО

$$S = -kC \sum_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} \left(\ln C - \frac{\lambda_2 E_i}{k} \right) = -kC \ln C \sum_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} + \lambda_2 C \sum_i e^{-\frac{\lambda_2 E_i}{k}} E_i = -k \ln C + \lambda_2 E.$$

ИЗВОД ЕНТРОПИЈЕ ПО ЕНЕРГИЈИ ИЗНОСИ: $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \lambda_2$. ОДАТЛЕ ЈЕ $P(E_i) = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$.

ТЕРМОДИНАМИЧКИ ИЗВОДИ КОЈИ СЕ ПОЈАВЉУЈУ У ИЗРАЗИМА ЗА ВАРИЈАНСЕ И КОВАРИЈАНСЕ ЕКСТЕНЗИВНИХ ПРОМЕНЉИВИХ СЕ МОГУ РЕДУКОВАТИ НА ЧЕСТО КОРИШЋЕНЕ ИЗВОДЕ. ЗА ЈЕДНОКОМПОНЕНТНИ СИСТЕМ, САМО ТРИ ИЗВОДА СУ НЕЗАВИСНА, ОСТАЛИ СЕ МОГУ СВЕСТИ НА ЊИХ. ОБИЧНО СЕ КОРИСТЕ СЛЕДЕЋА ТРИ ИЗВОДА:

МОЛАРНИ ТОПЛОТНИ КАПАЦИТЕТ ПРИ КОНСТАНТНОМ ПРИТИСКУ $C_P = \frac{N_A}{N}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,N}$

ИЗОТЕРМСКА КОМПРЕСИБИЛНОСТ $\varkappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$

КОЕФИЦИЈЕНТ ТОПЛОТНОГ ШИРЕЊА $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$

РЕДУКЦИЈА ИЗВОДА СЕ ВРШИ КОРИШЋЕЊЕМ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ РЕЛАЦИЈА И ПРАВИЛА ЗА ПАРЦИЈАЛНЕ ИЗВОДЕ.

РАЗМОТРИМО САДА ВАРИЈАНСУ БРОЈА ЧЕСТИЦА. $\langle(\delta N)^2\rangle = \left(\frac{\partial N}{\partial(\beta\mu)}\right)_{\beta,V} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{\beta,V} = kT\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}}$

ИСКОРИСТИМО ГИБС-ДИЕМОВУ ЈЕДНАЧИНУ МОЛАРНИМ ВЕЛИЧИНАМА: $d\mu = -s\,dT + v\,dP$. ТАДА ЈЕ $\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = v\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}$.

ТАКОЂЕ ВАЖИ $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P}} = \frac{\varkappa_T V}{\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P}}$, ЗА ПОСЛЕДЊИ ИЗ ЕКСТЕНЗИВНОСТИ ВЕЛИЧИНА ПРОИЗИЛАЗИ ЈЕДИНИ ОБЛИК ЗАВИСНОСТИ ЗАПРЕМИНЕ ОД БРОЈА ЧЕСТИЦА, ТЕМПЕРАТУРЕ И ПРИТИСКА: $V = Nf(T,P)$. ОДАТЛЕ $\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = f(T,P) = \frac{V}{N}$. ЗАМЕНОМ У $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V}$ ДОБИЈАМО $\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} = \varkappa_T N$. КОРИСТЕЋИ ТУ ЈЕДНАКОСТ НАЛАЗИМО $\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{V}{\varkappa_T N^2}$ И $\langle(\delta N)^2\rangle = \frac{kTN^2\varkappa_T}{V}$. ИЗОТЕРМСКА КОМПРЕСИБИЛНОСТ ЈЕ ПОВЕЗАНА СА ФЛУКТУАЦИЈАМА БРОЈА ЧЕСТИЦА.

ЧЕСТО СЕ КОРИСТИ ВЕЛИЧИНА $\lambda = e^{\beta\mu}$ КОЈА СЕ НАЗИВА АКТИВНОСТ. ТАДА ЈЕ $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Q\cdot\lambda^N$, Q ЈЕ КАНОНСКА ПАРТИЦИОНА ФУНКЦИЈА ЗА N ЧЕСТИЦА.

ПРИМЕР НАЋИ ВЕЛИКИ КАНОНСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ ЗА ИДЕАЛНИ ГАС И ПОКАЗАТИ ДА ВАЖИ ЈЕДНАЧИНА ИДЕАЛНОГ ГАСА.

РЕШЕЊЕ: ПАРТИЦИОНА ФУНКЦИЈА ЗА ВЕЛИКИ КАНОНСКИ АНСАМБЛ ИЗНОСИ: $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\lambda^N Q_N = \sum_{N=0}^{\infty}\lambda^N\frac{z^N}{N!} = e^{\lambda z}$.

СРЕДЊИ БРОЈ ЧЕСТИЦА ЈЕДНАК ЈЕ $N = \left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial(\beta\mu)}\right)_{\beta,V}$. ЗАМЕЊУЈЕМО ИЗВОД ПО $\beta\mu$ СА ИЗВОДОМ ПО λ:

$\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} = \frac{\partial\lambda}{\partial(\beta\mu)}\frac{\partial}{\partial\lambda} = e^{\beta\mu}\frac{\partial}{\partial\lambda} = \lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}$. ТАДА ЈЕ $N = \lambda\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\lambda}\right)_{\beta,V} = \lambda z$.

ВЕЛИКИ КАНОНСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ ИЗНОСИ $\Omega = -\frac{1}{\beta}\ln\Xi = -\frac{\lambda z}{\beta} = -\frac{N}{\beta}$. ПОШТО ЈЕ $\Omega = -PV \Rightarrow PV = NkT$.

ТЕРМОДИНАМИЧКЕ ОСОБИНЕ КОЈЕ СЕ ИЗРАЧУНАВАЈУ ПРЕКО ВЕЛИКОГ КАНОНСКОГ АНСАМБЛА ЗАВИСЕ ОД μ (или λ), T и V. ОБИЧНО ЖЕЛИМО ДА ЗНАМО ОСОБИНЕ КОЈЕ ЗАВИСЕ ОД N А НЕ ОД μ. ЗА ТО НАМ ТРЕБА ЈЕДНАЧИНА $N=N(T,V,\mu)$, А ИЗ ЊЕ ИНВЕРЗИЈОМ ДОБИЈАМО $\mu=\mu(N,T,V)$. ЗАМЕНОМ ХЕМИЈСКОГ ПОТЕНЦИЈАЛА У ОСТАЛЕ ТЕРМОДИНАМИЧКЕ ЈЕДНАЧИНЕ ДОБИЈАМО ЊИХ КАО ФУНКЦИЈЕ ОД N, T и V.

РАЗМОТРИМО САДА КАКО ДА ПРИМЕНИМО ВЕЛИКИ КАНОНСКИ АНСАМБЛ НА ИДЕАЛНИ СИСТЕМ ИДЕНТИЧНИХ ЧЕСТИЦА И ЗАШТО НЕ КОРИСТИМО КАНОНСКИ АНСАМБЛ. ПРЕТПОСТАВИМО ДА БРОЈ ЧЕСТИЦА У i-ТОМ ЈЕДНОЧЕСТИЧНОМ СТАЊУ СА ЕНЕРГИЈОМ ε_i ПРЕДСТАВЉА БРОЈ ЗАПОСЕДНУТИХ СТАЊА, n_i. СТАЊЕ МИКРОСИСТЕМА ЈЕ ОДРЕЂЕНО ВРЕДНОСТИМА $\{n_1, n_2, \dots\}$. ЗА ИДЕАЛНЕ СИСТЕМЕ ВАЖЕ УСЛОВИ $N=\sum_i n_i$ И $E=\sum_i \varepsilon_i n_i$. КАДА СМО ПРИМЕЊИВАЛИ МЕТОД НАЈВЕРОВАТНИЈЕ РАСПОДЕЛЕ ГРУПИСАЛИ СМО g_i ЈЕДНОЧЕСТИЧНИХ СТАЊА У ЋЕЛИЈЕ. ОВДЕ ЋЕМО РАЗМАТРАТИ ЋЕЛИЈЕ, НЕКО СТАЊЕ КОЈЕ ОДГОВАРА ЈЕДНОМ МИКРОСТАЊУ $g\{n_i\} = \begin{cases}1 & \text{ЗА БОЗОНЕ И ФЕРМИОНЕ}\\ \frac{1}{N!}\left(\frac{N!}{\prod_i n_i!}\right) & \text{ЗА РАЗЛИЧИТЕ ЧЕСТИЦЕ}\end{cases}$

КАНОНСКУ ПАРТИЦИОНУ ФУНКЦИЈУ МОЖЕМО ЛАКО ПРИМЕНИТИ НА РАЗЛИЧИТЕ ЧЕСТИЦЕ:

$$Q = \sum_{\substack{n_1,n_2,\dots\\(\sum_i n_i=N)}} g\{n_i\}e^{-\beta E\{n_i\}} = \sum_{\substack{n_1,n_2,\dots\\(\sum n_i=N)}}\frac{1}{N!}\frac{N!}{n_1!n_2!\dots}e^{-\beta\sum_i n_i\varepsilon_i} = \sum_{\substack{n_1,n_2,\dots\\(\sum n_i=N)}}\left(\frac{e^{-\beta n_1\varepsilon_1}}{n_1!}\frac{e^{-\beta n_2\varepsilon_2}}{n_2!}\dots\right) = \frac{1}{N!}\left(e^{-\beta\varepsilon_1}+e^{-\beta\varepsilon_2}+\dots\right) = \frac{z^N}{N!}$$

ОВДЕ СМО КОРИСТИЛИ ИЗРАЗ ЗА РАЗВОЈ МУЛТИНОМА. ЗА ИДЕНТИЧНЕ ЧЕСТИЦЕ, ДЕГЕНЕРАЦИЈА ИЗНОСИ 1 И НЕ МОЖЕМО ПРИМЕНИТИ МУЛТИНОМНИ ТЕОРЕМ И ОДРЕДИТИ КАНОНСКУ ПАРТИЦИОНУ ФУНКЦИЈУ ЗБОГ УСЛОВА $\sum n_i = N$. ТА ПОТЕШКОЋА СЕ МОЖЕ ПРЕВАЗИЋИ У ВЕЛИКОМ КАНОНСКОМ АНСАМБЛУ. ТАДА ЈЕ ПАРТИЦИОНА ФУНКЦИЈА:

Пример: Размотримо једнодимензиони гас N чврстих сфера. Претпоставимо да су честице поређане по правој линији и свака има пречник ℓ. Ако се честице не додирују, оне не интерагују. У тренутку додира одмах се одбијају и стога оне не могу мењати редослед на правој линији. Одредити једначину стања и енергију тог гаса.

Решење: Означимо честице бројевима од прве слева па до последње. Ако је координатни почетак у првој честици онда је запремина система једнака координати последње честице. $-\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2mkT}-\frac{Px_N}{kT}$

Партициона функција износи:
$$\Delta=\int\frac{dp_1\ldots dp_N}{h^N}\int_{\ell}^{\infty}dx_1\int_{x_1+\ell}^{\infty}dx_2\int_{x_2+\ell}^{\infty}dx_3\ldots\int_{x_{N-1}+\ell}^{\infty}dx_N\, e^{-\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2mkT}-\frac{Px_N}{kT}}.$$

Интеграл по ~~координатама~~ импулсима износи $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{N}{2}}$. Интеграл по координатама решавамо сменом:

$$y_1=x_1,\quad y_2=x_2-x_1,\quad y_3=x_3-x_2,\quad \ldots,\quad y_N=x_N-x_{N-1}$$

Тада је
$$x_1=y_1,\quad x_2=y_2+x_1=y_2+y_1,\quad x_3=y_3+x_2=y_3+y_2+y_1,\quad \ldots,\quad x_N=y_N+y_{N-1}+\ldots+y_1$$

Јакобијан трансформације са x на y координате:
$$|J|=\left|\frac{\partial(x_1\ldots x_N)}{\partial(y_1\ldots y_N)}\right|=\begin{vmatrix}1&0&0&\ldots&0\\1&1&0&\ldots&0\\1&1&1&\ldots&0\\ \vdots&&&&\vdots\\1&1&1&\ldots&1\end{vmatrix}=1$$

$$\Delta=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{N}{2}}\int_{\ell}^{\infty}dy_1\int_{\ell}^{\infty}dy_2\int_{\ell}^{\infty}dy_3\ldots\int_{\ell}^{\infty}dy_N\, e^{-\frac{P\sum y_i}{kT}}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{N}{2}}\left(\int_{\ell}^{\infty}e^{-\frac{P_y}{kT}}dy\right)^N=\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{kT}{P}e^{-\frac{P\ell}{kT}}\right]^N$$

$$\ln\Delta=\frac{N}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)+N\ln\frac{1}{\beta P}-PN\ell\beta$$

$$V=-\left(\frac{\partial\ln\Delta}{\partial(\beta P)}\right)_{\beta,N}=-N\beta P\left(-\frac{1}{(\beta P)^2}\right)+N\ell=\frac{N}{\beta P}+N\ell\Rightarrow(V-N\ell)P=NkT$$

$$E=-\left(\frac{\partial\ln\Delta}{\partial\beta}\right)_{\beta P,N}=-\frac{N}{2}\frac{\beta h^2}{2\pi m}\frac{2\pi m}{h^2}\left(-\frac{1}{\beta^2}\right)=\frac{N}{2\beta}=\frac{NkT}{2}.$$

Велики канонски ансамбл

Посматрамо систем који размењује енергију и честице са резервоаром док му се запремина не мења. Изводи ентропије по флуктуирајућим величинама износе $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=\frac{1}{T}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}=-\frac{\mu}{T}$. Лежандрова трансформација ентропије у којој смо заменили E и N са $\frac{1}{T}$ и $-\frac{\mu}{T}$ износи $S[\frac{1}{T},\frac{\mu}{T}]=S-\frac{E}{T}+\frac{\mu N}{T}=-\frac{\Omega}{T}$. Густина вероватноће је једнака $\rho\{x_i,p_i,N\}\mu VT\}=\frac{e^{-\frac{(H-\mu N)}{kT}}}{\Xi\, N!\, h^{3N}}$ где је партициона функција $\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\int e^{-\frac{(H-\mu N)}{kT}}\frac{d\Gamma}{N!h^{3N}}$. За квантне системе, вероватноћа да се систем нађе у i-том квантном стању са енергијом E_i и да има N честица износи $P(E_i,N)=\frac{1}{\Xi}e^{-\frac{(E_i-\mu N)}{kT}}$, $\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_i e^{-\frac{(E_i-\mu N)}{kT}}$. Лежандрова трансформација ентропије је повезана са партиционом функцијом преко израза $-\frac{\Omega}{T}=k\ln\Xi$.

Средње вредности енергије и броја честица су:

$$E=\langle H\rangle=-k\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial(\frac{1}{T})}\right)_{\frac{\mu}{T},V}=-\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)_{\beta\mu,V}$$

$$N=\langle N\rangle=-k\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial(-\frac{\mu}{T})}\right)_{\frac{1}{T},V}=\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial(\beta\mu)}\right)_{\beta,V}$$

Варијанса и коваријанса за енергију и број честица износе:

$$\langle(\delta H)^2\rangle=-k\left(\frac{\partial E}{\partial(\frac{1}{T})}\right)_{\frac{\mu}{T},V}=-\left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_{\beta\mu,V}=\left(\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\beta^2}\right)_{\beta\mu,V}$$

$$\langle(\delta N)^2\rangle=-k\left(\frac{\partial N}{\partial(-\frac{\mu}{T})}\right)_{\frac{1}{T},V}=\left(\frac{\partial N}{\partial(\beta\mu)}\right)_{\beta,V}=\left(\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial(\beta\mu)^2}\right)_{\beta,V}$$

$$\langle\delta H\delta N\rangle=-k\left(\frac{\partial E}{\partial(-\frac{\mu}{T})}\right)_{\frac{1}{T},V}=\left(\frac{\partial E}{\partial(\beta\mu)}\right)_{\beta,V}=-\left(\frac{\partial^2\ln\Xi}{\partial\beta\,\partial(\beta\mu)}\right)_V$$

Из ове једнакости добијамо $S[F] = k\ln\Delta$.

Ако резервоар размењује n екстензивних променљивих X_i са системом а остале $X_{n+1}, X_{n+2}, \ldots X_t$ променљиве су очуване онда у експоненту имамо суму по свим екстензивним променљивима које се размењују:

$P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n) = \frac{1}{\Delta} e^{-\frac{1}{k}\sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i}$ (класично извод за квантне системе ради једноставности). Партициона функција износи $\Delta = \sum_{X_1 X_2 \ldots X_n} e^{-\frac{1}{k}\sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i} = e^{-\frac{1}{k} S[F_1 \ldots F_n]}$

Средња вредност екстензивне величине X_i износи $X_i = \langle \hat{X}_i \rangle = \frac{1}{\Delta}\sum_{X_1 \ldots X_n} \hat{X}_i e^{-\frac{1}{k}\sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i} = -k\left(\frac{\partial \ln\Delta}{\partial F_i}\right)_{X_{n+1}, \ldots X_t, F_1, \ldots F_{i-1}, F_{i+1}, F_n}$

Размотримо коваријансу случајних променљивих X_j и X_k. Вероватноћа да се систем нађе у одређеном микростању је $P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n) = e^{-\frac{1}{k} S[F_1 \ldots F_n] - \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{n} F_i \hat{X}_i}$. Њен извод по F_k износи:

$$\frac{\partial P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}{\partial F_k} = P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)\left[-\frac{1}{k}\frac{\partial S[F_1 \ldots F_n]}{\partial F_k} - \frac{1}{k}\hat{X}_k\right] = P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)\left[\frac{1}{k}X_k - \frac{1}{k}\hat{X}_k\right] = \frac{P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}{k}(X_k - \hat{X}_k)$$

$X_k - \hat{X}_k = \frac{k}{P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}\frac{\partial P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}{\partial F_k}$. Коваријанса износи:

$$\langle \delta\hat{X}_j \delta\hat{X}_k \rangle = \langle (X_j - \hat{X}_j)(X_k - \hat{X}_k) \rangle = \sum_{X_1 \ldots X_n}(X_j - \hat{X}_j)\frac{k}{\cancel{P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}}\frac{\partial P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}{\partial F_k}\cancel{P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)} = k\sum_{X_1 \ldots X_n}(X_j - \hat{X}_j)\frac{\partial P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}{\partial F_k}.$$

Последњи израз можемо добити из једнакости

$$\sum_{X_1 \ldots X_n}\frac{\partial}{\partial F_k}\left(P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)(X_j - \hat{X}_j)\right) = \sum_{X_1 \ldots X_n} P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)\frac{\partial}{\partial F_k}(X_j - \hat{X}_j) + \sum_{X_1 \ldots X_n}(X_j - \hat{X}_j)\frac{\partial P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)}{\partial F_k}.$$

Заменом у коваријанси добијамо $\langle \delta\hat{X}_j \delta\hat{X}_k \rangle = k\sum_{X_1 \ldots X_n}\frac{\partial}{\partial F_k}\left(P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)(X_j - \hat{X}_j)\right) - k\sum_{X_1 \ldots X_n} P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)\frac{\partial}{\partial F_k}(X_j - \hat{X}_j)$

$= k\frac{\partial}{\partial F_k}(X_j - X_j) - k\frac{\partial X_j}{\partial F_k} + k\sum_{X_1 \ldots X_n} P(\hat{X}_1 \ldots \hat{X}_n)\frac{\partial \hat{X}_j}{\partial F_k}$. Микроскопска величина $\hat{X}_j$ не зависи од интензивног параметра, $\frac{\partial \hat{X}_j}{\partial F_k} = 0$. Стога је $\langle \delta\hat{X}_j \delta\hat{X}_k \rangle = -k\left(\frac{\partial X_j}{\partial F_k}\right)_{X_{n+1}, \ldots X_t, F_1 \ldots F_{k-1}, F_{k+1}, \ldots F_n}$

NPT ансамбл

NPT ансамбл одговара ситуацији када систем размењује енергију и запремину са резервоаром. Интензивни параметри повезани са енергијом и запремином су $\frac{1}{T}$ и $\frac{p}{T}$. Лежандрова трансформација ентропије је $S[\frac{1}{T}, \frac{p}{T}] = S - \frac{1}{T}E - \frac{p}{T}V = \frac{TS - E - pV}{T} = -\frac{G}{T}$. Густина расподеле вероватноће у NPT ансамблу износи $\rho(x_i, p_i, V\, NPT) = \frac{e^{-\frac{(H + pV)}{kT}}}{\Delta N! h^{3N}}$ а партициона функција је $\Delta = \int \frac{e^{-\frac{(H+pV)}{kT}} d\Gamma dV}{N! h^{3N}}$. Средње вредности енергије и запремине су:

$$E = \langle H \rangle = -k\left(\frac{\partial \ln\Delta}{\partial(\frac{1}{T})}\right)_{\frac{p}{T}, N} = -\left(\frac{\partial \ln\Delta}{\partial \beta}\right)_{\beta p, N}$$

$$V = \langle \hat{V} \rangle = -k\left(\frac{\partial \ln\Delta}{\partial(\frac{p}{T})}\right)_{\frac{1}{T}, N} = -\left(\frac{\partial \ln\Delta}{\partial(p\beta)}\right)_{\beta, N}$$

Варијанса и коваријанса енергије и запремине су:

$$\langle (\delta H)^2 \rangle = -k\left(\frac{\partial E}{\partial(\frac{1}{T})}\right)_{\frac{p}{T}, N} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\beta p, N} = \left(\frac{\partial^2 \ln\Delta}{\partial \beta^2}\right)_{\beta p, N}$$

$$\langle (\delta \hat{V})^2 \rangle = -k\left(\frac{\partial V}{\partial(\frac{p}{T})}\right)_{\frac{1}{T}, N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial(\beta p)}\right)_{\beta, N} = \left(\frac{\partial^2 \ln\Delta}{\partial(\beta p)^2}\right)_{\beta, N}$$

$$\langle \delta H \delta \hat{V} \rangle = -k\left(\frac{\partial E}{\partial(\frac{p}{T})}\right)_{\frac{1}{T}, N} = -\left(\frac{\partial E}{\partial(\beta p)}\right)_{\beta, N} = \left(\frac{\partial^2 \ln\Delta}{\partial \beta \partial(\beta p)}\right)_N$$

Пример: одредити Гибсов потенцијал идеалног гаса и показати да важи једначина стања идеалног гаса.

Решење: Гибсов потенцијал износи $G = -kT\ln\Delta$. Искористимо канонску партициону функцију Q да дођемо до израза за Δ: $\Delta = \int e^{-\frac{(H+pV)}{kT}}\frac{d\Gamma dV}{N! h^{3N}} = \int_0^\infty Q e^{-\frac{pV}{kT}} dV = \int_0^\infty \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N} e^{-\frac{pV}{kT}} dV$

Уведемо смену $\frac{pV}{kT} = x$, $V = \frac{kT}{p}x$, $dV = \frac{kT}{p}dx$.

$$\Delta = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\int_0^\infty \left(\frac{kT}{p}\right)^N x^N e^{-x}\frac{kT}{p}dx = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{kT}{p}\right)^{N+1}\int_0^\infty x^N e^{-x}dx = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{kT}{p}\right)^{N+1}$$

$$G = -\frac{3}{2}kT\ln\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right) - (N+1)kT\ln\frac{kT}{p} \approx -\frac{3}{2}kTN\ln\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right) - kTN\ln\frac{kT}{p}.$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = -kTN\frac{p}{kT}\left(-\frac{kT}{p^2}\right) = \frac{kTN}{p} \Rightarrow pV = NkT.$$

$\varepsilon_{1j_1}+\varepsilon_{2j_2}+\varepsilon_{3j_3}$ је исто као $\varepsilon_{1j_3}+\varepsilon_{2j_1}+\varepsilon_{3j_2}$ и такав члан треба да се појави само једном.

Такође, Паулијево ограничење за фермионе да два индекса не могу бити једнака. Стога, није једноставно применити канонски ансамбл на идентичне честице. Изузетак је случај недегенерисаних гаса за који важи $Q = \frac{q^N}{N!}$.

__Пример__ Одредити Хелмхолцов потенцијал и једначину стања идеалног гаса.

Решење: Укупан Хамилтонијан једнак је збиру Хамилтонијана свих честица: $H=\sum_{i=1}^{N} h_i$, $h_i=\frac{p_{xi}^2+p_{yi}^2+p_{zi}^2}{2m}$

$$q=\frac{1}{h^3}\int e^{-\frac{\beta(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2m}}dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z=\frac{V}{h^3}\Big[\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}}dp_x\Big]^3=\frac{V}{h^3}\Big(\frac{2\pi m}{\beta}\Big)^{\frac{3}{2}}=V\Big(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\Big)^{\frac{3}{2}}$$

$$Q=\frac{q^N}{N!}=\frac{V^N}{N!}\Big(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\Big)^{\frac{3N}{2}}$$

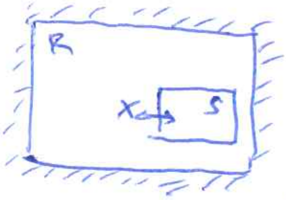
$$F=-\frac{1}{\beta}\ln Q=-\frac{N}{\beta}\ln\frac{V}{N}-\frac{3}{2}\frac{N}{\beta}\ln\Big(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\Big)-\frac{N}{\beta}=-kTN\ln\frac{V}{N}-\frac{3}{2}kTN\ln\Big(\frac{2\pi m kT}{h^2}\Big)-kTN$$

$$P=-\Big(\frac{\partial F}{\partial V}\Big)_{T,N}=kTN\frac{N}{V}\frac{1}{N}=\frac{kTN}{V}\Rightarrow PV=NkT.$$

Уопштени ансамбл

Покушајмо сада извођење канонског ансамбла али уместо система у коме систем S размењује енергију са резервоаром R, систем размењује екстензивну величину X. Та величина може бити број честица, запремина или нека друга макрокоордината која се појављује у основу термодинамичке равнотеже. Подсетимо се да све макрокоординате имају одговарајућу микровеличину $\hat{X}$ (за енергију то је био Хамилтонијан). У микроканонском ансамблу све екстензивне величине X_i имају тачно дефинисану вредност, што се у броју микростања обезбеђује преко делта функције $\delta(\hat{X}_i-X_i)$ (за право изостављали смо делта функције за број честица и запремину јер смо имплицитно посматрали те услове преко микростања).

Посматрајмо сада екстензивну величину X која флуктуира услед интеракције са резервоаром. Глобални систем је изолован тако да је вредност величине X у њему очувана. Средња вредност по ансамблу величине A дефинисане само у фазном простору система износи



$$\langle A\rangle=\frac{1}{G(E)}\int A^{(S)}\delta(\hat{X}^{(R)}+\hat{X}^{(S)}-X)\frac{d\tau^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}\frac{d\tau^{(R)}}{N^{(R)}!h^{3N^{(R)}}}$$
, $G(E)$ је број микростања глобалног система. Трансформишимо овај израз тако да добијемо број стања резервоара у њему: $\langle A\rangle=\frac{1}{G(E)}\int A^{(S)}\frac{d\tau^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}\int\delta(\hat{X}^{(R)}-(X-\hat{X}^{(S)}))\frac{d\tau^{(R)}}{N^{(R)}!h^{3N^{(R)}}}$

$$\langle A\rangle=\frac{1}{G(E)}\int A^{(S)}G^{(R)}(X-\hat{X}^{(S)})\frac{d\tau^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}=\frac{1}{G(E)}\int A^{(S)}e^{\frac{S^{(R)}(X-\hat{X}^{(S)})}{k}}\frac{d\tau^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}.$$

Развијмо у ред ентропију резервоара: $S^{(R)}(X-\hat{X}^{(S)})=S^{(R)}(X)-\frac{\partial S^{(R)}}{\partial X}\hat{X}^{(S)}+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 S^{(R)}}{\partial X^2}\hat{X}^{(S)2}+\dots$

Други члан развоја по величини X скалира се као $\frac{1}{N^{(R)}}$ са бројем честица и зато се може занемарити.

Заменом $\frac{\partial S^{(R)}}{\partial X}=F$ у израз за $\langle A\rangle$ добијамо $\langle A\rangle=\frac{1}{\Delta}\int A\,e^{-\frac{F\hat{X}}{k}}\frac{d\tau}{N!h^{3N}}$ где смо изоставили ознаке S за систем. Овај израз дефинише нови ансамбл са следећом расподелом вероватноће

$$\rho\{x_i,p_i;\hat{X}\,X_1\dots X_n\,F\}=\frac{e^{-\frac{F\hat{X}}{k}}}{\Delta N!h^{3N}},\quad \Delta=\int\frac{e^{-\frac{F\hat{X}}{k}}d\tau}{N!h^{3N}}$$
је партициона функција, која представља број стања.

__Дискретни системи__

За квантне системе, вероватноћа да се систем нађе у микростању са вредношћу X износи

$$P(X)=\frac{1}{\Delta}e^{-\frac{F\hat{X}}{k}},\quad \Delta=\sum_X e^{-\frac{F\hat{X}}{k}}$$
где сума иде по свим вредностима X.

Слично као у канонском ансамблу, сва вероватноћа је концентрисана у фазном простору око микростања које имају равнотежну вредност величине X. Партициона функција је повезана са Лежандровом трансформацијом ентропије:

$$\Delta=\int e^{-\frac{F\hat{X}}{k}}\frac{d\tau}{N!h^{3N}}=\int dX\int\delta(\hat{X}-X)\,e^{-\frac{FX}{k}}\frac{d\tau}{N!h^{3N}}=\int G(X)\,e^{-\frac{FX}{k}}dX=\int e^{\frac{S(X)-FX}{k}}dX\approx e^{\frac{S-FX}{k}}=e^{\frac{S[F]}{k}}$$

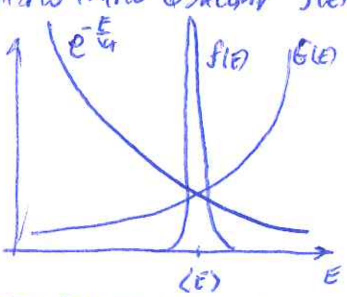
на јединицу: $Q = \int e^{-\frac{H}{kT}} \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}}$, она је интеграл по читавом фазном простору где смо свако микро стање система отежинили са $e^{-\frac{E}{kT}}$ где је E енергија микро стања. Зато се може рећи да партициона функција представља број стања који су доступни систему у канонском ансамблу. Тај број стања је већи него у микроканонском ансамблу и зато се каже да је канонски ансамбл већи од микроканонског.

За квантне системе важе сличне формуле. Вероватноћа да се систем нађе у i-том микростању са енергијом E_i износи $P_i = \frac{1}{Q} e^{-\frac{E_i}{kT}}$, $Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$, често се фактор $\frac{1}{kT}$ замењује са β у изразима.

Партициону функцију можемо повезати са Лежандровом трансформацијом ентропије која се односи на систем који интерагује са топлотним резервоаром

$$Q = \int e^{-\frac{H}{kT}} \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \int dE \int \delta(H-E)\, e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \int G(E)\, e^{-\frac{E}{kT}} dE = \int e^{\frac{TS(E)-E}{kT}} dE.$$

Размотримо функцију $f(E) = \frac{TS(E)-E}{kT}$. Њен максимум се добија из једначине $\frac{df}{dE} = 0 \Rightarrow \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \Rightarrow E = \langle E \rangle$.



Иако канонски ансамбл узима у обзир микро стања са различитим енергијама само она микростања која имају енергију блиску $\langle E \rangle$ доприносе партиционој функцији и густини расподеле вероватноће. Болцманов фактор пригушује раст броја микро стања са енергијом што резултира уској вредности функције $f(E)$. Зато средња вредност по канонском ансамблу одговара средњој вредности по микроканонском ансамблу са енергијом $\langle E \rangle$, зато што експоненцијална функција још више изражава максимум $f(E)$, важи $Q \approx e^{\frac{TS(\langle E \rangle)-\langle E \rangle}{kT}} = e^{-\frac{F}{kT}}$, Лежандрова трансформација ентропије износи $-\frac{F}{T} = k\ln Q$. Хелмхолцов потенцијал и остале термодинамичке величине се одређују из партиционе функције.

Средња енергија и варијанса расподеле енергије у канонском ансамблу износе:

$$E = \langle E \rangle = \langle H \rangle = \frac{1}{Q}\int H e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V}$$

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{Q}\int H^2 e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}\right)_{N,V}$$

$$\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = -\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}\right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_{N,V} = kT^2 C_V$$

Топлотни капацитет C_V се може израчунати из варијансе енергије $\langle (\delta H)^2 \rangle$.

Идеални системи су системи у којима укупна енергија микро стања може да се представи као збир енергија подсистема из којих се систем састоји. Подсистеми су најчешће честице али могу такође бити и неки други ентитети. Канонски ансамбл има огромну предност за одређивање термодинамичких особина идеалних система у односу на микроканонски ансамбл. За разлику од микроканонског ансамбла где је било потребно применити глобалне услове за све степене слободе система, канонски ансамбл се своди на разматрање подсистема који садрже само неколико степени слободе. Размотримо случај када су подсистеми честице са три степена слободе $H\{x_i,p_i\} = \sum_{i=1}^{N} h_i(\vec{x}_i,\vec{p}_i)$, када користимо чињеницу да је збир чланова у експоненту једнак производу експоненцијалних чланова:

$$Q = \int e^{-\beta H} \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}} = \frac{1}{N!}\int e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} h_i} \frac{d\Gamma}{h^{3N}} = \frac{1}{N!}\left(\prod_{i=1}^{N} \frac{1}{h^3}\int e^{-\beta h_i} d^3x_i\, d^3p_i\right) = \frac{q^N}{N!}$$

$q = \frac{1}{h^3}\int e^{-\beta h(\vec{x},\vec{p})} d^3x\, d^3p$ је партициона функција за једну честицу (подсистем).

За квантне идеалне системе, укупна енергија система једнака је $E(j_1,j_2,\dots,j_N) = \varepsilon_{1j_1} + \varepsilon_{2j_2} + \dots + \varepsilon_{Nj_N}$ где су $j_1, j_2, \dots, j_N$ квантни бројеви а ε_{ij_i} енергија i-тог подсистема. Када подсистеме можемо разликовати онда важи

$$Q = \sum_{j_1 j_2 \dots j_N} e^{-\beta E_{j_1 j_2 \dots j_N}} = \sum_{j_1 j_2 \dots j_N} e^{-\beta(\varepsilon_{1j_1} + \varepsilon_{2j_2} + \dots + \varepsilon_{Nj_N})} = \left(\sum_{j_1} e^{-\beta\varepsilon_{1j_1}}\right)\left(\sum_{j_2} e^{-\beta\varepsilon_{2j_2}}\right)\dots\left(\sum_{j_N} e^{-\beta\varepsilon_{Nj_N}}\right) = q^N$$

q је партициона функција једног подсистема, $q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}$, када су честице идентичне, индекси који означавају квантне бројеве једночестичних стања нису независни. На пример, чак

ПРИМЕР Одредити ентропију идеалног гаса и показати да важи једначина стања идеалног гаса.

Решење: Хамилтонијан тог система је $H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$

$$\Sigma(E)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\theta(E-H\{x_i,p_i\})\,d\tau=\frac{1}{N!h^{3N}}\int_{H\le E}d^3p_1\,d^3p_2\ldots d^3p_N\,d^3x_1\ldots d^3x_N=\frac{V^N}{N!h^{3N}}\int_{H\le E}d^3p_1\ldots d^3p_N$$

Услов интеграције $\vec{p}_1^{\,2}+\vec{p}_2^{\,2}+\ldots+\vec{p}_N^{\,2}\le 2mE$ означава скуп тачака у $3N$-димензионалном простору, полупречника $R=\sqrt{2mE}$. Стога је $\Sigma(E)=\frac{V^N}{N!h^{3N}}V_{3N}(\sqrt{2mE})=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}(2mE)^{\frac{3N}{2}}$. Подсетимо се да је $\Gamma(\frac{3N}{2}+1)=(\frac{3N}{2})!$.

$$S=k\ln\Sigma(E)=kN\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4m\pi}{3h^2}\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{5}{2}kN$$

Овде смо користили Стирлингову апроксимацију.

Одредимо $G(E)=\frac{d\Sigma(E)}{dE}=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}(2m)^{\frac{3N}{2}}\frac{3N}{2}E^{\frac{3N}{2}-1}=\Sigma(E)\frac{3N}{2E}$

Тада је $k\ln G(E)=k\ln\Sigma(E)+k\ln(3N)-k\ln(2E)$. Скалирање ових чланова са бројем честица је:

$$\sim N \qquad \sim N \qquad \sim\ln N \qquad \sim\ln N$$

Када $N\to\infty$ последња два члана можемо занемарити, па је $k\ln G(E)=k\ln\Sigma(E)$ када $N\to\infty$.

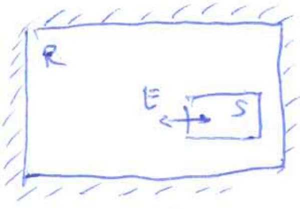
Једначина стања идеалног гаса добија се из израза $\frac{P}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}=kN\frac{N}{V}\left(\frac{4m\pi}{3h^2}\frac{E}{N}\right)^{-\frac{3}{2}}\cdot\frac{1}{N}\left(\frac{4m\pi}{3h^2}\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}}=\frac{kN}{V}\Rightarrow PV=NkT$.

КАНОНСКИ АНСАМБЛ

Лежандрове трансформације основне термодинамичке једначине у ентропијској репрезентацији су погодне за описивање макро стања система који интерагује са резервоаром. Слично томе, у статистичкој термодинамици можемо уместо микроканонског ансамбла разматрати друге ансамбле који одговарају различитим репрезентацијама макро стања. Зато није изненађујуће да су Лежандрове трансформације ентропије повезане са осталим ансамблима као што је ентропија повезана са микроканонским ансамблом.

У микроканонском ансамблу све екстензивне величине које описују макро стање имају тачно одређене вредности. Када систем интерагује са резервоаром, једна или више екстензивних величина може да се размењује између система и резервоара. Последица тога да оне више нису константне него постоји расподела вероватноће тих екстензивних величина. Пошто термодинамика даје једну вредност екстензивних величина, вероватноће тих екстензивних величина (највероватнију) то значи да су расподеле вероватноће јако центриране око средње вредности екстензивне величине која је уједно и највероватнија осим у близини фазних прелаза другог реда. Стога, различита мерења сумпротних величине увек дају средњу вредност.

Размотримо сада случај када систем S размењује енергију са резервоаром R. Укупни систем је изолован и стога можемо применити на њега микроканонски ансамбл. Интересује нас средња вредност величине $A^{(S)}$ која је дефинисана на фазном простору система:



$$\langle A\rangle=\frac{1}{G(E)}\int A^{(S)}\,\delta(H^{(S)}+H^{(R)}-E)\,\frac{d\tau^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}\,\frac{d\tau^{(R)}}{N^{(R)}!h^{3N^{(R)}}}$$

где је $G(E)$ број стања гледаног система. Преуредимо овај интеграл:

$$\langle A\rangle=\frac{1}{G(E)}\int A^{(S)}\frac{d\tau^{(S)}}{N^{(S)}!h^{3N^{(S)}}}\int\delta\{H^{(R)}-(E-H^{(S)})\}\frac{d\tau^{(R)}}{N^{(R)}!h^{3N^{(R)}}}$$

Интеграл по фазном простору резервоара одговара броју стања резервоара са енергијом $E-H^{(S)}$: $G^{(R)}(E-H^{(S)})=e^{\frac{S^{(R)}(E-H^{(S)})}{k}}$.

Развијмо у Тејлоров ред ентропију резервоара: $S^{(R)}(E-H^{(S)})=S^{(R)}(E)-\frac{\partial S^{(R)}}{\partial E}H^{(S)}+\frac{\partial^2S^{(R)}}{\partial E^2}H^{(S)2}+\ldots$

Члан $\frac{\partial^2S^{(R)}}{\partial E^2}=\frac{\partial}{\partial E}\frac{\partial S^{(R)}}{\partial E}$ се скалира као $\frac{1}{N^{(R)}}$ са бројем честица и стога се је занемарљив у односу на претходни. Исто важи за све више чланове. Користећи $\frac{\partial S^{(R)}}{\partial E}=\frac{1}{T}$ добијамо средњу вредност величине A само по фазном простору система: $\langle A\rangle=\frac{1}{Q}\int A\,e^{-\frac{H}{kT}}\frac{d\tau}{N!h^{3N}}$ где смо скинули ознаку S за систем. Болцманов фактор $e^{-\frac{H}{kT}}$ одговара густини вероватноће која се назива канонски ансамбл:

$$\rho\{x_i,p_i\,|\,NVT\}=\frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{Q\,N!\,h^{3N}}$$

Q се назива партициона функција и она нормализује Болцманов фактор

У вези са последњом особином, дефинишемо укупан број микростања система које имају енергију мању или једнаку од E: $\Sigma(E,N,V) = \frac{1}{N!h^{3N}}\int \theta(E - H\{x_i,p_i\})\,d\Gamma$ за класичне системе и $\Sigma(E,N,V) = \sum_i \theta(E-E_i)$ за квантне системе. Σ и G су повезани међусобно: $G(E,V,N) = \frac{\partial \Sigma(E,V,N)}{\partial E}$.

Ентропија се такође може одредити преко формуле $S = k\ln \Sigma(E,V,N)$, она се разликује од вредности $k\ln G(E,V,N)$ за чланове који се скалирају спорије од N. Обе формуле за ентропију можемо користити јер број микростања система расте ~~[illegible]~~ степено са експонентом и због високе димензионалности простора стања ($\Sigma(E,V,N)$ не садржи много више стања од $G(E,V,N)$). Проблем одређивања осталих термодинамичких функција у ентропијској репрезентацији се своди на одређивање $G(E,V,N)$ или $\Sigma(E,V,N)$.

У методу највероватније расподеле сва микростања доступна систему су била подједнако вероватна. Ту претпоставку можемо исто користити у микроканонском ансамблу. Покажимо да коришћењем Болцманове ентропијске формуле долазимо до истог ~~[illegible]~~ закључка. Размотримо екстензивну величину A (збир по свим честицама или паровима честица). Извршимо класификацију стања и према енергији и према вредности величине A:

$$G(E,a) = \frac{1}{N!h^{3N}}\int \delta(E - H\{x_i,p_i\})\,\delta(a - A\{x_i,p_i\})\,d\Gamma$$

Тада је ентропија везана за одређену вредност величине A: $S(E,a) = k\ln G(E,a)$. Укупан број стања је $G(E) = \int G(E,a)\,da = \int e^{\frac{S(E,a)}{k}}\,da$.

У термодинамичкој равнотежи, вредност величине A износи $\tilde{A}$. За ту вредност ентропија има максимум. Развијмо у ред $S(E,a)$ око $a=\tilde{A}$: $S(E,a) = S(E,\tilde{A}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial A^2}(a-\tilde{A})^2 + \dots$ Заменом у $G(E)$ добијамо

$$G(E) = e^{\frac{S(E,\tilde{A})}{k}}\int e^{\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial A^2}\right)(a-\tilde{A})^2}\,da = e^{\frac{S(E,\tilde{A})}{k}}\sqrt{\frac{2\pi}{\left|\frac{\partial^2 S}{\partial A^2}\right|}} \quad \text{где је} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial A^2} < 0.$$

$$G(E) = G(E,\hat{A})\sqrt{\frac{2\pi}{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial A^2}\right)}}$$

Скоро сва микростања у макроскопским системима имају вредност величине A једнаку $\tilde{A}$. Због тога, можемо $\tilde{A}$ изједначити са средњом вредношћу A по свим микростањима:

$$\tilde{A} = \langle A\rangle = \frac{1}{N!h^{3N}G(E)}\int \delta(E - H\{x_i,p_i\})\,A\{x_i,p_i\}\,d\Gamma$$

што одговара униформној расподели $\rho\{x_i,p_i|E,V,N\} = \frac{\delta(E-H\{x_i,p_i\})}{N!h^{3N}G(E,V,N)}$ за класичне системе.

У ранијем задатку из вероватноће, нашли смо да када $N\to\infty$, средња вредност растојања од центра N-димензионалне лопте са униформном расподелом иде у површину лопте. Тај резултат указује да високодимензионални простори имају другачије особине од тродимензионалног простора. Размотримо сада додатно особине N-димензионалне лопте.

	површина	запремина	елемент запремине
2-Д	$2\pi r$	$r^2\pi$	$dx\,dy = r\,dr\,d\varphi = r\,dr\,dS_2(1)$
3-Д	$4\pi r^2$	$\frac{4}{3}r^3\pi$	$dx\,dy\,dz = r^2\,dr\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi = r^2\,dr\,dS_3(1)$
N-Д	$S_N(R) = S_N(1)R^{N-1}$	$V_N(R) = \int_0^R S_N(r)\,dr$	$dx_1dx_2\dots dx_N = r^{N-1}\,dr\,dS_N(1)$

$S_N(R)$ – површина N-лопте полупречника R

$V_N(R)$ – запремина N-лопте полупречника R.

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2+x_2^2+\dots+x_N^2)}\,dx_1dx_2\dots dx_N = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx\right)^N = (\sqrt{\pi})^N = \pi^{\frac{N}{2}}$$

$$I = \int e^{-r^2} r^{N-1}\,dr\,dS_N(1) = \left\{\begin{array}{l} r^2 = t \\ r = \sqrt{t} \\ dr = \frac{dt}{2\sqrt{t}}\end{array}\right\} = S_N(1)\int_0^\infty t^{\frac{N-1}{2}}e^{-t}\frac{dt}{2\sqrt{t}} = \frac{S_N(1)}{2}\int_0^\infty t^{\frac{N}{2}-1}e^{-t}\,dt = \frac{S_N(1)}{2}\Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \Rightarrow S_N(1) = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}$$

$$S_N(R) = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}R^{N-1}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \Rightarrow V_N(R) = \int_0^R S_N(r)\,dr = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}\frac{r^N}{N}\Bigg|_0^R = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}R^N}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)\frac{N}{2}} = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}R^N}{\Gamma\left(\frac{N}{2}+1\right)}$$

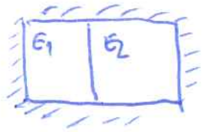
Однос запремина између N-лопте полупречника $R-\delta R$ и R (δR је јако мало) и N-лопте полупречника R

$$\lim_{N\to\infty}\frac{V_N(R)-V_N(R-\delta R)}{V_N(R)} = \lim_{N\to\infty}\left[1-\frac{(R-\delta R)^N}{R^N}\right] = \lim_{N\to\infty}\left[1-\left(1-\frac{\delta R}{R}\right)^N\right] = 1$$

Све тачке се налазе близу површине.

У случају квантних стања, израз за број микростања је $G(E,V,N) = \sum_i \delta(E-E_i)$, где делта функција враћа јединицу ако је енергија микростања једнака E. Укупан број микро стања се експоненцијално скалира са бројем честица: $G(E,V,N) = \frac{V^N}{N!} g^N\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right) \approx e^N \left(\frac{V}{N}\right)^N f^N\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right)$, где функција f зависи од система.

Размотримо топлотну равнотежу два система, чије су њихове енергије E_1 и E_2 а укупна енергија је E.



У случају да су системи изоловани, укупан број микро стања би био $G_1(E_1)\,G_2(E_2)$. Када су системи у топлотном контакту они могу имати различите вредности енергије уз услов очувања укупне енергије. Због тога треба узети у обзир све могуће вредности енергија за укупан број микро стања:

$$G(E) = \int \delta(E-E_1-E_2)\,G_1(E_1)\,G_2(E_2)\,dE_1 dE_2$$

Као што смо очекивали, $G_1(E_1)G_2(E_2) < G(E)$ јер ентропија расте када су два система пуштена да размењују енергију. Са друге стране, знамо да термодинамички системи имају у термодинамичкој равнотежи равнотежне вредности енергија $\tilde{E}_1$ и $\tilde{E}_2$. Због тога мора бити $G(E) \approx G_1(\tilde{E}_1)\,G_2(\tilde{E}_2)$, то је једино могуће ако равнотежне вредности енергија $\tilde{E}_1$ и $\tilde{E}_2$ одговарају скоро свим микростањима заједничког система. Да бисмо то показали, трансформишимо израз за $G(E)$:

$$G(E) = \int \delta(E-E_1-E_2)\, e^{\frac{S_1(E_1)+S_2(E_2)}{k}}\, dE_1 dE_2$$

Пошто функција $f = \frac{S_1(E_1)+S_2(E_2)}{k}$ има максимум у термодинамичкој равнотежи, онда је $e^{f(E_1,E_2)}$ још више био концентрисан око тог максимума. Развијмо f у Тејлоров ред око тог максимума. Због услова $E=E_1+E_2$ морамо користити метод Лагранжевих множитеља приликом да бисмо нашли максимум f. Лагранжева функција је $\mathcal{L} = f - \beta(E_1+E_2-E)$. Тада је

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial E_1} &= 0 = \frac{1}{k}\frac{dS_1(E_1)}{dE_1} - \beta = 0 \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial E_2} &= 0 = \frac{1}{k}\frac{dS_2(E_2)}{dE_2} - \beta = 0 \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} &= k\beta = \frac{1}{T} \\ \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} &= k\beta = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

решавањем ових једначина добијамо равнотежне вредности $E_1 = \tilde{E}_1$ и $E_2 = \tilde{E}_2$

Тејлоров развој функције f износи: $f(E_1,E_2) = \frac{S_1(\tilde{E}_1)+S_2(\tilde{E}_2)}{k} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2}(E_1-\tilde{E}_1)^2 + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}(E_2-\tilde{E}_2)^2\right) + \dots$

Други извод ентропије по енергији је $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,N}}{T^2} = -\frac{1}{T^2 C_V}$

Заменом Тејлоровог развоја f у $G(E)$ добијамо

$$G(E) \approx e^{\frac{S_1(\tilde{E}_1)+S_2(\tilde{E}_2)}{k}} \int \delta(E-E_1-E_2)\, e^{-\frac{(E_1-\tilde{E}_1)^2}{2kT^2C_{V1}} - \frac{(E_2-\tilde{E}_2)^2}{2kT^2C_{V2}}}\, dE_1 dE_2.$$

Увођењем смене $E_1-\tilde{E}_1 = E_1'$ и $E_2-\tilde{E}_2 = E_2'$:

$$\approx e^{\frac{S_1(\tilde{E}_1)+S_2(\tilde{E}_2)}{k}} \int \delta(E_1'+E_2')\, e^{-\frac{E_1'^2}{2kT^2C_{V1}} - \frac{E_2'^2}{2kT^2C_{V2}}}\, dE_1' dE_2'$$

$$\approx e^{\frac{S_1(\tilde{E}_1)+S_2(\tilde{E}_2)}{k}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{C_{V1}+C_{V2}}{2kT^2C_{V1}C_{V2}}E_1'^2}\, dE_1' \approx e^{\frac{S_1(\tilde{E}_1)+S_2(\tilde{E}_2)}{k}} \sqrt{\frac{2\pi T^2 C_{V1}C_{V2}}{C_{V1}+C_{V2}}} \approx G_1(\tilde{E}_1)\,G_2(\tilde{E}_2)\sqrt{\frac{k\pi T^2 C_{V1}C_{V2}}{C_{V1}+C_{V2}}}$$

Укупна ентропија једнака је $S(E) = k\ln G(E) \approx S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2) + k\ln\sqrt{\frac{2\pi T^2 C_{V1}C_{V2}}{C_{V1}+C_{V2}}}$.

Топлотни капацитет и енергија система се скалирају линеарно са бројем честица, због тога се последњи члан скалира као $\ln\sqrt{N}$ са бројем честица. Када $N\to\infty$ (термодинамичка граница) он много спорије расте него линеарни чланови. Зато је $S(E) \approx S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)$ што смо очекивали из термодинамике. Чињеница да изузетно мали део простора стања одговара равнотежном макростању представља главну везу статистичке термодинамике и термодинамике. Такође је то била основа метода највероватније расподеле. Поред тога, показали смо да одступања од равнотежне вредности енергије имају Гаусову расподелу са стандардном девијацијом $\delta E = \sqrt{kT^2C_V}$, што се скалира као $\sqrt{N}$ са бројем честица за разлику од енергије. Важно је поменути тога да да су одступања од равнотежних вредности (флуктуације) екстензивних величина повезане са неким термодинамичким величинама, (у овом примеру флуктуације енергије са топлотним капацитетом), да се скалирају са бројем честица флуктуације постају веће и да чак иако узмемо више микростања него што одговара равнотежном макро стању, то вероватно неће да утиче на термодинамичке особине система.

Све механичке величине $A = A\{x_i, p_i\}$ такође постају случајне променљиве, оно што нас интересује су бројне карактеристике расподеле вероватноће величине A. Средња вредност по ансамблу се дефинише као израз $\langle A \rangle = \int A\{x_i, p_i\}\rho\{x_i, p_i\}\, d\Gamma$. На сличан начин, можемо одредити и друге бројне карактеристике случајне променљиве A.

Ергодична хипотеза претпоставља да се средња вредност по времену величине A може изједначити са средњом вредношћу по ансамблу: $\bar{A} = \langle A \rangle$. То треба да је претпоставка и никад није доказана математички за системе честица. Ипак можемо интерпретирати на следећи начин. Ако средња вредност по времену $\bar{A}$ не зависи од почетних услова. Тада ако усредњавамо $\bar{A}$ по свим почетним условима добијамо средњу вредност по ансамблу: $\bar{A} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau A\{x_i(t;0), p_i(t;0)\}\, dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \int \rho\{x_i(0), p_i(0)\} A\{x_i(t;0), p_i(t;0)\}\, d\Gamma\, dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \langle A \rangle\, dt = \langle A \rangle$. Стога, статистички метод се односи на почетне услове за динамику великог броја система. Зато се често каже да посматрамо ансамбл иако заправо имамо само један систем.

Досад смо разматрали класичне системе честица. Исти формализам важи и за квантне системе. Подсетимо се да у квантној механици имамо додатну неизвесност везану за одређивање положаја и импулса честица. Вероватноћа коју ми разматрамо односи се на непознавање микростања система честица. Ако је P_i вероватноћа да се систем нађе у i-том N-честичном микростању система онда је средња вредност по ансамблу величине A једнака $\langle A \rangle = \sum_i P_i A_i$, где је A_i вредност A у i-том стању и сума иде по свим микростањима.

(Густина) расподеле вероватноће за микростања система се може наћи и за системе који нису изоловани него размењују једну или више екстензивних величина са резервоарима. Средње вредности по ансамблу неке величине A за различите макроскопске услове су једнаке у термодинамичком лимиту када $N \to \infty$, $V \to \infty$ а однос $\frac{N}{V}$ је константан. То је последица веома велике димензионалности простора микростања. Због тога, можемо применити било који ансамбл за одређивање термодинамичких величина али испоставља се да су неке расподеле математички једноставније за примену а неке теже.

Микроканонски ансамбл

Гибс је ансамбл који одговара микростањима које је Болцман разматрао назвао микроканонски. За разлику од Болцмана, он је посматрао сва микростања сагласна са условима изолованог система где су енергија, запремина и број честица константни (одговарало макроканонском случају у суду). Последица тога је да је било потребно изменити Болцманову ентропијску формулу. Уместо броја микростања који реализују макростање узимамо сва микростања: $S(E,V,N) = k \ln G(E,V,N)$. Укупан број микростања доступних систему износи $G(E,V,N) = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int \delta(E - H\{x_i, p_i\})\, d\Gamma$ за класичне системе, он представља интеграл по свим тачкама на енергетској хиперповрши у фазном простору. Рекли смо раније да кретање честица не мења изабрану запремину у фазном простору са временом тако да је и $G(E,V,N)$ не мења са временом, а онда ни ентропија. Фактор h^{3N} се односи на $3N$ степени слободе где сваком степену слободе одговара вредност h. Из релације неодређености $\Delta x \Delta p \geq h$ произилази да најмања запремина фазног простора у којој можемо лоцирати степен слободе износи h. $N!$ потиче из чињенице да број класичних стања треба поделити са $N!$ да би се добио број стања за квантне формуле за нерелативистички гас. Када је Гибс први пут користио овај израз он није употребио фактор $N!$ јер му је био непознат. Испоставило се да је ентропија идеалног гаса неекстензивна. Да би отклонио тај проблем увео је фактор $N!$, који је тек са развојем квантне механике постао објашњив.

$d\tau(t\neq 0) = \prod_i dx_i(t\neq 0)\, p_i(t\neq 0) = |J|\, d\tau(0)$. $|J|$ је детерминанта Јакобијана трансформације координата

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_i(t\neq 0)}{\partial x_j(0)} & \frac{\partial x_i(t\neq 0)}{\partial p_j(0)} \\ \frac{\partial p_i(t\neq 0)}{\partial x_j(0)} & \frac{\partial p_i(t\neq 0)}{\partial p_j(0)} \end{vmatrix}$$

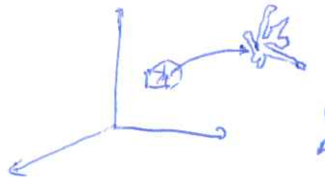
Нађимо прво $|J|$ за систем са једним степеном слободе:

$$|J| = \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} dt & \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} dt \\ -\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} dt & 1 - \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} dt \end{vmatrix} = 1 + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p}\right) dt - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial p}\right)^2 dt^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial x^2}\right)\left(\frac{\partial H}{\partial p^2}\right) dt^2 = 1 + O(dt^2) = 1$$

Показали смо да за систем са једним степеном слободе, елементарне запремине у суседним тренуцима имају исту запремину. Из тога следи $\frac{d|J|}{dt} = 0$, тј. елементарна запремина ће имати своју запремину у било ком тренутку? Коначна запремина је једнака збиру елементарних запремина и стога је и она константна током времена.

За $3N$ степени слободе: $|J| = \begin{vmatrix} \delta_{ij} + \frac{\partial^2 H}{\partial x_j \partial p_i} dt & \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial p_j} dt \\ -\frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial x_j} dt & \delta_{ij} - \frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_j} dt \end{vmatrix}$. Овде смо користили Кронекер делта функцију $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i\neq j \end{cases}$

Важи теорема $\det(I + \epsilon M) = 1 + \epsilon \,\mathrm{Tr}\, M + O(\epsilon^2)$ када је ϵ мало (I је јединична матрица). Користећи ту теорему добијамо $|J| = 1 + \sum_i \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial x_i \partial p_i}\right) dt + O(dt^2) = 1 + O(dt^2) \approx 1$



Пошто не знамо микростање система, координате и импулсе по свим степенима слободе, стање система описујемо мултиваријантном густином расподеле вероватноће $\rho = \rho\{x_i(t), p_i(t), t\}$. У најопштијем случају, услов нормализације увек мора важити $\int \rho\{x_i(t), p_i(t), t\}\, d\tau = 1$. $d\tau$ се не мења са временом па је стога $\frac{d\rho}{dt} = 0$. $\rho\{x_i(t), p_i(t), t\}$ зависи експлицитно од времена али и имплицитно путем координата и импулса. Те две зависности морају утицати једна на другу. Тотални извод по времену густине расподеле вероватноће је

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt}\right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial x_i}\right) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial x_i} - \frac{\partial \rho}{\partial x_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)$$ ова једначина се назива Лијувилова једначина и игра битну улогу у неравнотежним процесима који зависе од времена. Ако је густина расподеле вероватноће функција Хамилтонијана система (или и неких других очуваних величина) за конзервативне системе, $\rho = \rho(H\{x_i, p_i\})$ онда је $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial x_i} - \frac{\partial \rho}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial x_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}\right) = 0$, тј. она не зависи од времена, $\rho(x_i(0), p_i(0)) = \rho(x_i(t), p_i(t)) = \rho\{x_i, p_i\}$ важи у било ком тренутку. Такве густине се називају стационарне. Последица тога је да можемо занемарити временску зависност координата и импулса од времена. Приметимо да је број честица у макроскопским узорцима огроман (реда 10^{23}) па се графички или табеларни приказ густине расподеле не може остварити.

Утицај почетних услова на $\bar{A}$ такође може бити значајан за неке ~~[illegible]~~ величине. Да би одредили $\bar{A}$, суштински је потребно да знамо динамику система честица за време τ што нам није познато. Ипак, постоји један специјалан случај када можемо одредити средњу вредност по времену. Нека нас интересује величина $\frac{dA}{dt}$. Тада је

$$\overline{\frac{dA}{dt}} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} \frac{dA}{dt}\,dt = \frac{A(\tau)-A(0)}{\tau}$$

Искористимо сада то да нађемо средњу вредност по времену за $\frac{dA}{dt}$, где је вирјал $A=\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\cdot\vec{r}_i$ дефиниција за систем честица у суду а сума иде по свим честицама. Тада је

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i=1}^{N}\frac{d\vec{p}_i}{dt}\cdot\vec{r}_i + \sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i\cdot\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \sum_{i=1}^{N}\vec{F}_i\cdot\vec{r}_i + \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{m} = \sum_{i=1}^{N}\vec{F}_i\cdot\vec{r}_i + 2K$$

, K је кинетичка енергија система честица.

$\overline{\frac{dA}{dt}} = \frac{A(\tau)-A(0)}{\tau}$, за $\tau\to\infty$ $\overline{\frac{dA}{dt}}=0$ јер су вредности вирјала ограничене. Стога је $\sum_{i=1}^{N}\overline{\vec{F}_i\cdot\vec{r}_i} + 2\overline{K} = 0$, т.ј. $\overline{K} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\overline{\vec{F}_i\cdot\vec{r}_i}$

што се зове вирјална теорема. Ми можемо искористити да нађемо притисак флуида интерагујућих честица у суду запремине V. Сила која делује на i-ту честицу, $\vec{F}_i$, једнака је збиру силе која делује на њу због интеракције осталих честица $\vec{F}_i^{u}$ и силе која делује на њу због интеракције са зидовима суда $\vec{F}_i^{S}$. Ова друга сила се може повезати са притиском преко израза $d\vec{F}^{S} = -P\,d\vec{S}$, $d\vec{S}$ је елемент површине суда.

Тада је $\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\overline{\vec{F}_i\cdot\vec{r}_i} = -\frac{1}{2}\int P\,\vec{r}\cdot d\vec{S} = -\frac{P}{2}\int\vec{\nabla}\cdot\vec{r}\,dV = -\frac{3}{2}PV$. Овде смо искористили Гаусову теорему за везу површинског и запреминског интеграла. За идеалан гас важи $\overline{K} = \frac{3}{2}NkT$ што смо раније извели. Стога је притисак $P = nkT + \frac{1}{3V}\sum_{i=1}^{N}\overline{\vec{F}_i^{u}\cdot\vec{r}_i}$, n је честична густина. Ова формула показује како се притисак може одредити из микроскопских величина.

Статистички метод у механици

Метод највероватније расподеле је имао неколико недостатака. Примењен је на идеални систем честица, узимао је у обзир само микроскопска стања која одговарају највероватнијој расподели и имао је услове везане за одржање броја честица и енергије. Гибс је предложио статистички метод који је назвао метод ансамбла, он је узео у обзир све недостатке метода највероватније расподеле. Његов статистички метод се ослања на опште особине кретања система честица у фазном простору. Метод највероватније расподеле нам је показао да једно микростање можемо директно да повежемо са макростањем (расподелом) система али обрнуто не важи. Једном макростању система одговара огроман број микростања и стога није нам познато у ком микростању се систем налази. Зато постоји одређена вероватноћа да се систем нађе у неком микростању. У случају метода највероватније расподеле, имали смо претпоставку да су сва микростања изолованог система подједнако вероватна.

Гибс је уместо кретања једног система у фазном простору посматрао кретање огромног броја система са различитим почетним условима. Он је тај скуп система назвао ансамбл. Заправо, ансамбл је бољи начин да се опише вероватноћа налажења система у неком делу фазног простора. Та вероватноћа је једнака броју чланова ансамбла у том делу фазног простора подељеног са укупним бројем чланова ансамбла. Кретање система честица у фазном простору има једну особину која чини да је Хамилтонова динамика значајна за примену статистичког метода од о стране вероватноће класичне механике. Та особина се односи на Лиувилову теорему. Посматрајмо област у фазном простору која се креће током времена јер тачке те области одговарају кретању система са различитим почетним условима. Лиувилова теорема тврди да се запремина области не мења током времена (док се њен облик може мењати). Прикажимо доказ те теореме. Посматрајмо елементарну запремину $d\Gamma(0) = \prod_i dx_i(0)\,dp_i(0)$ у близини тачке $\{x_i(0), p_i(0)\}$ у фазном простору у почетном тренутку. Током бесконачно кратког времена dt мало ће се променити координате и импулси посматране тачке. Координате и импулси у првом реду по dt се трансформишу у координате и импулсе $\{x_i(t_0), p_i(t_0)\}$, где је трансформација $x_i(t_0) = x_i(0) + \frac{dx_i}{dt}dt = x_i(0) + \frac{\partial H}{\partial p_i}dt$ и $p_i(t_0) = p_i(0) + \frac{dp_i}{dt}dt = p_i(0) - \frac{\partial H}{\partial x_i}dt$. Елементарна запремина у близини нових координата је

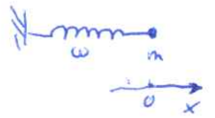
МЕТОД АНСАМБЛА

Размотримо прво кретање система честица у оквиру класичне механике. Стање система честица мора садржати све информације неопходне за одређивање вредности осталих величина. На пример, укупна енергија система честица се може одредити користећи све положаје и брзине честица или све положаје и импулсе честица. Друга опција има значајну предност у односу на прву и њу ћемо сада размотрити. Она одговара Хамилтоновој механици која је одиграла кључну улогу у развоју статистичке и квантне механике. Хамилтонова механика је верзија класичне механике као што је и Њутнова механика. У њој разматрамо кретање координата честица x_i и њима придружених импулса p_i. Координатом придодати различитим координатама система или чак бити апстрактне као што су на пример коефицијенти развоја у Фуријеовом реду. Без обзира на њихов облик, временска промена координата и импулса подлеже увек истим Хамилтоновим једначинама

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$$

, где индекс i броји све координате. Овде ћемо се ограничити на конзервативне системе чија се енергија не мења током времена. У том случају Хамилтонијан система је једнак укупној енергији система, тј. збиру кинетичке и потенцијалне енергије. За друге врсте система честица, Хамилтонијан може имати општији облик. Све координате и импулси система честица чине фазни простор. Свака тачка у том простору представља једно стање система честица. Напоменимо да се простор координата честица назива конфигурациони простор. Кретање честица представља временску промену стања система честица што у фазном простору одговара трајекторији. Кретање система честица може почети из било које тачке у простору али је трајекторија у фазном простору једнозначно одређена Хамилтоновим једначинама и не долази до пресецања трајекторије. Свака микроскопска механичка величина је функција координата и импулса честица система $A = A\{x_i, p_i\}$. Кретање честица конзервативног система одговара у фазном простору кретању по енергетској хиперповрши одређеној Хамилтонијаном система.

Пример Одредити Хамилтонове једначине и приказати фазни простор за линеарни хармонијски осцилатор.



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

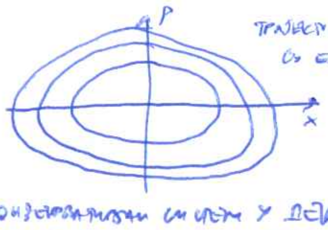
$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x$$

$$H = E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{\frac{2E}{m\omega^2}} = 1$$

$$\frac{p^2}{b^2} + \frac{x^2}{a^2} = 1$$



Трајекторије у фазном простору су елипсе.

У претходном примеру смо видели да су Хамилтонове једначине за конзервативни систем у Декартовим координатама еквивалентне Њутновим једначинама. У решавању једначина кретања система са великим бројем честица суочавамо се са два проблема. Први је огроман број једначина а други је што су нам почетни услови кретања непознати. Са порастом рачунарске снаге, расте и број честица чије једначине можемо решити. У овом тренутку, могуће је решити једначине кретања за неколико милијарди честица током одређеног времена на рачунару. Тај број је знатно мањи него што је број честица у макроскопским узорцима али је довољан да се многи системи моделују на рачунару. Други проблем везан за почетне услове је довео до развоја статистичке механике тако што је успостављена статистички модел везан за почетне услове.

Макроскопска мерења

Макроскопска мерења се одигравају на много дужим временским скалама од карактеристичних микроскопских кретања које одговара времену судара између честица. То значи да током мерења величине A систем прође кроз огроман број микростања. Макроскопска мерења су заправо усредњавања по времену свих вредности A у пређеним микростањима:

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} A\{x_i(t;0), p_i(t;0)\}\,dt$$

, где је τ време мерења а $x_i(t;0)$ и $p_i(t;0)$ импулси и моменти у тренутку t а чије су вредности у $t=0$ биле $x_i(0)$ и $p_i(0)$. Овако дефинисана средња вредност по времену зависи од времена мерења τ и почетних услова $\{x_i(0), p_i(0)\}$. Подсетимо се да за неке системе, време мерења може утицати на $\bar{A}$.