

Мікроканонічний ансамбль

- Мікроканонічний ансамбль описує ізольовані системи і характеризується змінними: E (енергія), V (об'єм), N (кількість частинок). В ізольованій системі всі мікростани рівноімовірні (*постулат рівної апріорної імовірності*):
- Фазова точка системи з рівною імовірністю може бути знайдена в будь-якій ділянці шару і не виходить за його межі:
- $\rho(p, q) = \text{const}$, якщо $E \leq H(p, q) \leq E + \delta E$,
 $\rho(p, q) = 0$, якщо $E \geq H(p, q) \geq E + \delta E$

Іншими словами, фазова точка системи міститься в тонкому шарі між двома гіперповерхнями постійної енергії у фазовому просторі системи: $H(q, p) = E_{\square}$ та $H(q, p) = E_{\square} + \delta E$.

Канонічний ансамбль

- Канонічний ансамбль описує системи, що знаходяться в тепловій рівновазі з оточуючим середовищем. Теплова рівновага характеризується температурою T , тому функція розподілу також залежить від температури:

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \exp \left[- \frac{H(p, q)}{kT} \right]$$

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана).

Значення константи визначається з умов нормування.

Великий канонічний ансамбль

■ Великий канонічний ансамбль описує відкриті системи, що знаходяться в тепловій рівновазі і здатні обмінюватись масою з довкіллям. Теплова рівновага характеризується температурою T , а рівновага по числу частинок - хімічним потенціалом μ . Тому функція розподілу залежить від температури і хімічного потенціалу. В явній формі вираз для функції розподілу великого канонічного ансамблю є доволі складним.



В статистичній теорії доводять, що **для систем зі значною кількістю частинок ($\sim 10^{23}$) всі три типи ансамблів еквівалентні** один до одного. Використання будь-якого з них веде до одних і тих же термодинамічних властивостей, тому вибір типу ансамблю для опису термодинамічної системи диктується лише зручністю математичної обробки функції розподілу.

Сума за станами та її властивості

- **Сума за станами** (статистична сума, статистичний інтеграл) - це нормувальний множник функції розподілу канонічного ансамблю. Якщо відомі **рівні енергії системи E_i** і їх **статистичні ваги g_i** (тобто, число рівнів з енергією E_i), то сума за станами має вигляд:

$$Z(T, V, N) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

- де T - температура, V - об'єм системи, N - число частинок. Назва "сума за станами" відбиває той факт, що функція $Z(T, V, N)$ являє собою суму больцманівських множників для кожного з рівнів енергії.
- Інколи суму за станами для системи, що складається з однакових частинок, визначають через інтеграл по фазовому простору (звідси і назва – «статистичний інтеграл»)

Сума за станами та її властивості

- Головна перевага суми за станами полягає в тому, що ***вона містить в собі всю термодинамічну інформацію про систему.*** Якщо будь-яким чином (аналітично или чисельно) вдалось розрахувати суму за станами системи, то можна визначити всі термодинамічні функції і знайти рівняння стану цієї системи.
- Таким чином, **голове завдання статистичної термодинаміки зводиться до розрахунку сум за станами термодинамічних систем.**



Властивості суми за станами

- 1. Сума за станами - безрозмірна величина. Вона залежить від температури, об'єму і кількості частинок: $Z = Z(T, V, N)$. Від температури вона залежить в явному вигляді, а від об'єму і кількості частинок залежать рівні енергії: $E_i = E_i(V, N)$.
- 2. Сума за станами - не абсолютна величина: вона визначена з точністю до сталого множника, який залежить від вибору точки відліку енергії. Якщо зсунути точку відліку, тобто змінити всі рівні енергії на одну й ту ж величину: $E_i \rightarrow E_i + \epsilon$, то всі больцманівські множники зростуть (або зменшаться) в одне й те же число разів, і у стільки ж разів зміниться сума за станами:

$$Z \rightarrow Z \times \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$$

За точку відліку беруть енергію системи при абсолютному нулі, U_0 .

Властивості суми за станами

- 3. При $T \rightarrow 0$ всі больцманівські множники прямують до 0 за виключенням того, який відповідає нижньому рівню енергії, тому сума за станами спрямовується до статистичної ваги цього рівня:

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z(T) = g_0$$

За низьких температур внесок у суму за станами роблять лише рівні з невеликою енергією ($E \sim kT$).

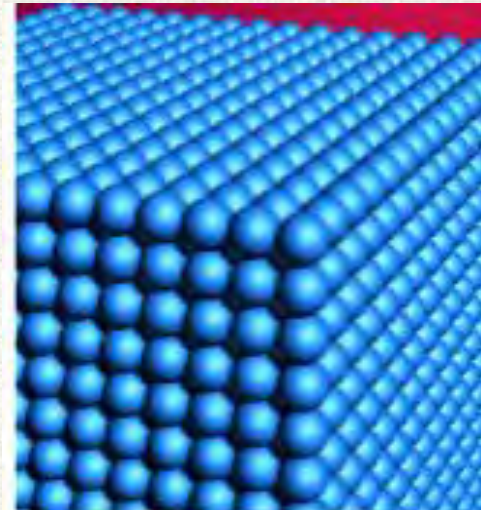
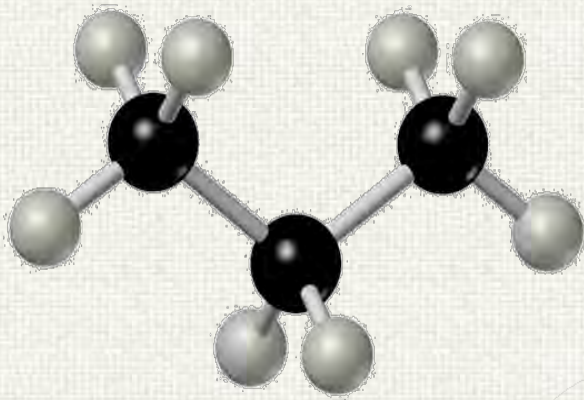
- 4. При $T \rightarrow \infty$ всі експоненти, що входять у рівняння суми за станами, спрямовуються до 1, тому сума за станами спрямована до суми статистичних вагів всіх рівнів:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Z(T) = \sum_i g_i$$

яка може бути кінцевою або нескінченною залежно від кількості рівнів енергії.

Властивості суми за станами

- 5. Сума за станами - монотонно зростаюча функція температури. З цього витікає, що похідна $(\delta Z / \delta T)_{V,N}$, розрахована з визначення суми за станами, позитивна за любых температур.
- 6. Головна властивість суми за станами – її зв'язок з термодинамічними функціями.



Зв'язок суми за станами з термодинамічними функціями (1)

- Внутрішню енергію термодинамічної системи можна надати як середню енергію по всіх рівнях з урахуванням їх заселеності :

$$U - U_0 = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

де U_0 - енергія при абсолютному нулі $T = 0$. Праву частину цього рівняння можна перетворити за допомогою визначення суми за станами і надати у вигляді :

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

- Таким чином, якщо знати суму за станами, можна визначити внутрішню енергію як функцію температури і об'єму.

Зв'язок суми за станами з термодинамічними функціями (2)

- Друге головне співвідношення пов'язує суму за станами і енергією Гельмгольца:

$$F - U_0 = -kT \ln Z$$

- Якщо продиференціювати функцію F за температурою і об'ємом, можна знайти ентропію і тиск:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_0}{T}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$$

- Останнє співвідношення є термічним рівнянням стану, тобто надає залежність тиску від об'єму і температури.
- З використанням одержаних співвідношень можна знайти інші термодинамічні функції, при цьому всі термодинамічні функції визначаються не самою сумою за станами, а її логарифмом.