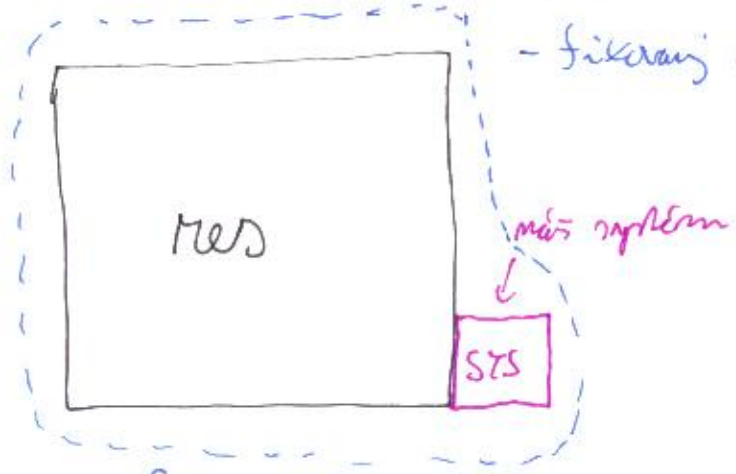
• systém, ktorý je izolovaný (včera) – mikrokanonický súbor

KANONICKÝ SÚBOR

↳ systém „pri teplote T" – systém v kontakte s väčším rezervoárom, ktorý nie môže systému ľahko dodávať (alebo uberať) energiu

– fixovaný objem V, počet častíc N, ale nie E



Super systém už bude izolovaný

↳ mikrokanonické rozdelenie

ale je rozdelenie mikrostavov systému i a rozdelenie mikrostavov rezervoára je kanonické

mikrostav systému

Energia systému – E_i

–||– rezervoára – E_R

$E_{TOT} = E_R + E_i$ je fixovaná

suma cez všetky jednotlivé mikrostavy systému

$$\#\text{mikrostavov supersystému } \Omega_{SUPER}(E_{TOT}) = \sum_i \Omega_R(E_R) = \sum_i e^{\frac{1}{k} S_R(E_{TOT} - E_i)} =$$

$$= \sum_i e^{\frac{1}{k} S_R(E_{TOT}) - \frac{1}{k} \left.\frac{\partial S_R}{\partial E}\right|_{E_R} E_i} =$$

použili sme veľký rezervoár

$$\frac{1}{T}$$

$$= \sum_i e^{\frac{1}{k} S_2(E_{tot})} \cdot e^{-\frac{1}{kT} E_i}$$

- mikrostav systému i prispieva do celkového počtu stavov super systému $\Omega_{super}(E_{tot})$ váhou úmernou $e^{-\frac{1}{kT} E_i}$!

ak sa pozeráme iba na systém a jeho mikrostavy, tak

$$p_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

normalizácia $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$

Kanonický súbor: všetky mikrostavy i

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

strednú hodnotu veličiny A $\quad \langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A_i p_i$

rezervoár úplne vyprodukoval teplotu iba teplotu T

- rezervoár musel byť veľký, systém môže byť aj malý
- v 1. zložke Maxwell $\quad S(\vec{v}, \vec{x}) \sim e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot e^{-\frac{E_{kin}}{kT}} = e^{-\frac{E_{kin} + U(x)}{kT}}$

- stredná energia (energia makrostavu)

$$\langle E\rangle = \frac{1}{Z}\sum_i E_i\, e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

- entropia v kanonickom súbore – trochu problém – nepoznáme fixovanú energiu

k makroskopickému hľadisku (fluktuácie okolo $\langle E\rangle$ sú veľmi malé) je ekvivalentný

mikrokanonický súbor s E, S, $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ a

kanonický súbor s $\langle E\rangle$, ?, T

entropia S tak, aby to platilo

(platí iba pre veľké systémy)

ako to spočítať?

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_E \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}} = \Omega(\bar E)\, e^{-\frac{\bar E}{kT}}$$

dôležitý krok všeobecne (šípka k prvej rovnosti)

iba maximálny člen $\bar E$ (šípka k poslednej rovnosti)

$\bar E = \langle E\rangle$

lebo

$$\langle E\rangle = \frac{1}{Z}\sum_E \Omega(E)\, E\, e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{1}{Z}\Omega(\bar E)\,\bar E\, e^{-\frac{\bar E}{kT}} = \bar E$$

$$\log Z = \log \Omega(\bar E) + \log e^{-\frac{\bar E}{kT}} = \log\Omega(\bar E) - \frac{\bar E}{kT}$$

definícia

$$S = k\log\Omega(\langle E\rangle) = \boxed{k\log Z + \frac{\langle E\rangle}{T} = S}$$

$$S = k \log Z + \frac{1}{T} \sum_i E_i p_i = k \log Z + \frac{1}{T} \sum_i \log \underbrace{e^{-\frac{E_i}{kT}}}_{Z p_i} \cdot p_i =$$

$$= k \log Z - \frac{1}{T} \sum_i p_i$$

$$S = k \log Z + \frac{1}{T} \sum_i E_i p_i = k \log Z - \frac{k}{kT} \sum_i (-E_i) p_i = k \log Z - k \sum_i \underbrace{\log e^{-\frac{E_i}{kT}}}_{\log(Z \cdot p_i)} \cdot p_i =$$

$$\log e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

$$= k \log Z - k \sum_i (\log Z + \log p_i) \cdot p_i = -k \sum_i p_i \log p_i - k \log Z \underbrace{\sum_i p_i}_{=1} + k \log Z$$

$$\boxed{S = -k \sum_i \log(p_i) \cdot p_i}$$

iba pravdepodobnosti p_i aj pre mikrokanonický aj pre kanonický súbor

$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$

STATISTICKÁ SUMA (PARTITION FUNCTION)

je dôležitejšia ako by sa mohlo zdať, ale info o súbore

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{1}{Z} \sum_i -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} e^{-\frac{E_i}{kT}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \underbrace{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}_{Z}$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} Z = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} \log Z$$

ako ačenie $\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \frac{1}{kT}^2} \log Z$

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} T \log Z$$

- derivácie $\frac{\partial}{\partial 1/kT}$ sú ťažké, preto $\frac{1}{kT} = \beta$ a $Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

VOĽNÁ ENERGIA kombinácia $E - TS$ je veľmi dôležitá (pri fixovaní teploty)

$$\boxed{F = E - TS}$$ voľná energia

v kanonickom súbore parafinujem $Z = e^{-\beta F}$ (definícia F) $\Rightarrow$ $\boxed{F = -kT \log Z}$

napríklad $S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V$