Ранее мы работали с объёмом V, где у нас было N частиц. Это не единственно возможная ситуация. Теоретики придумали множество ансамблей: микроканонические, канонические и большие канонические. Различаются они граничными условиями:

Микроканонический	Нет обмена ни частицами, ни энергией
Канонический	Обмен энергией есть, но нет обмена частицами и есть тепловое равновесие
Большой канонический	Есть только тепловое равновесие. Обмен частицами присутствует

Как можно понять, чем «больше» название, тем открытей система.
Микроканонический ансамбль – скорее теоретическая выдумка.
Канонический ансамбль – обычный закрытый ящик с частицами.
Микроканонический – произвольный воображаемый кубик в воздухе (если только вы его предварительно не обдували феном, тогда не будет теплового равновесия).

До этого мы как раз работали с каноническим ансамблем.

Теперь посмотрим формулы для каждого ансамбля и заодно сразу решим экзаменационную задачу.

Задача 61.

Задача 17. Показать, что в случае микроканонического, канонического и большого канонического распределений w_n по микроскопическим состояниям энтропия системы равна

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n = -\overline{\ln w_n}.$$

Честно, не понял, о чём задача. Ранее мы по определению S=ln Γ, зачем это доказывать? Так что тупо приведу решение:

Для микроканонического распределения вероятность встретить частицу на n-том уровне $w_n = \frac{\Delta(\mathcal{E}-E_n)}{\Gamma}$, где статсумма Γ $\Gamma = \sum_n \Delta(\mathcal{E}-E_n)$. Энтропия равна $S = \ln\Gamma = -\ln\left(\frac{1}{\Gamma}\right)$.Далее запишем это как:

$$S = -\sum_n w_n \ln\frac{1}{\Gamma} = -\sum_n \frac{\Delta(\mathcal{E}-E_n)}{\Gamma}\ln\frac{\Delta(\mathcal{E}-E_n)}{\Gamma} = -\sum_n w_n \ln w_n.$$

Ч.т.д.

Стоп-стоп! А что за дельта? Оказывается, это $\Delta = \begin{cases} 1 & x = 0 \\ 0 & x \neq 0 \end{cases}$ Привычней было бы использовать привычный символ Кронекера: $\Delta(E-E_n)=б_{E,\,E_n}$. Если так задуматься,

$$w_n = \frac{\Delta(\mathcal{E}-E_n)}{\Gamma}$$ означает вероятность 100% оказаться на уровне с энергией E и 0% на любом другом. Странное распределение! Не зря оно самое нефизичное и самое противное. На ход решения этой задачи не влияет, просто нужно было пояснить, АЧЁЗАДЕЛЬТА у нас тут в выкладках.

Каноническое распределение:
Самое привычное нам, ведь там рулит привычный нам Больцман:

$$w_n = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_n}{\theta}\right)(1)$$

Где Z – статсумма определяется из условия нормировки $\sum_{n=0}^{\infty} w_n = 1$ и равна $\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{\theta}\right)$ (2)

А где тут энтропия? Оказывается, что для канонического распределения $F = -\theta ln Z$ (3), а как мы помним, $S = -\frac{\partial F}{\partial \theta}$ (4).

Этих 4 формул достаточно для решения задачи:

$$S = \frac{\partial}{\partial\theta}\theta \ln Z = \ln Z + \sum_n \frac{1}{Z}\frac{E_n}{\theta}\exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}$$

Умножая первое слагаемое правой части на нормировочную сумму $\sum_n w_n = 1$, учитывая, что $\ln Z = -\ln(1/Z)$ и $E_n/\theta = -\ln\exp\{-E_n/\theta\}$, получаем

$$S = -\sum_n w_n\left(\ln\frac{1}{Z} + \ln\exp\left\{-\frac{E_n}{\theta}\right\}\right) = -\sum_n w_n \ln w_n = -\overline{\ln w_n}.$$

Большое каноническое распределение:
Очень похоже на каноническое, только формула чуть изменится: вместо

$$w_n = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_n}{\theta}\right)$$

будет

$$w_n(N) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_n-\mu N}{\theta}\right)$$

Вероятность, что на пный уровень сядет ещё одна частица при условии, что там уже N.
Чуть сложнее в этом будет условие нормировки:

$$\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{N=0}^{\infty} w_n(N) = \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{N=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{E_n-\mu N}{\theta}\right) = 1$$

Как раз из-за того, что w_n зависит от N, мы для каждого n-того уровня должны перебрать все N.

Ещё $-\theta ln Z$ в случае большого канонического распределения равна не свободной энергии Гельмгольца, а т.н. термодинамическому потенциалу Ω. Но энтропия

получается из него так же дифференцированием $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial \theta}$, так что просто «буква другая, а решение то же» и не изменится с каноническим.
Ну и статсумму для большого канонического ансамбля обозначают ξ, а не Z, но опять просто буква другая, а формулы те же.

Подытожим всё в единой табличке:

		Вероятность на n-том уровне	Условие нормировки	Связь с энтропией
Микроканонический	Нет обмена ни частицами, ни энергией	$w_n = \frac{\Delta(E - E_n)}{\Gamma}$	$\Gamma = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta(E - E_n)$	$S = \ln \Gamma$
Канонический	Обмен энергией есть, но нет обмена частицами и есть тепловое равновесие	$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{\theta}\right)$	$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{\theta}\right)$	$F =-\theta lnZ,$ $S = -\frac{\partial F}{\partial \theta}$
Большой канонический	Есть только тепловое равновесие. Обмен частицами присутствует	$w_n(N) = \frac{1}{\zeta} \exp\left(-\frac{E_n - \mu N}{\theta}\right)$	$\zeta = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n - \mu N}{\theta}\right)$	$\Omega =-\theta lnZ,$ $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial \theta}$