



энергомашиностроение.

6

Лекция №32

Статистическая термодинамика

- Микросостояние термодинамической системы.
- Статистическое распределение.
- Микроканоническое распределение.
- Энтропия.
- Каноническое распределение Гиббса. Теорема Гиббса.
- Термодинамические функции равновесных систем, подчиняющихся каноническому распределению.

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \tilde{p}^n \cdot \tilde{q}^{N-n}.$$

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \tilde{p}^n \cdot \tilde{q}^{N-n}.$$

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^N n \cdot f(n) = N \cdot \tilde{p} \cdot [\tilde{p} + (1 - \tilde{p})]^{N-1} = N \cdot \tilde{p}$$

$$n^* = \tilde{p}N = \langle n \rangle$$

$$\delta \leq \frac{\sqrt{\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle}}{N} = \sqrt{\frac{\tilde{p}(1 - \tilde{p})}{N}}$$

$$f(n - n^*) = A \exp \left[-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\Delta^2} \right]$$

$$f(n - \langle n \rangle)^2 = \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot N \cdot \tilde{p}(1 - \tilde{p})}} \cdot \exp \left[-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\Delta^2} \right]$$

Микросостояние термодинамической системы

В полном соответствии с классической термодинамикой статистическая теория прежде всего устанавливает, какими величинами определяется состояние термодинамической системы. Поскольку в основе статистической термодинамики лежит представление о дискретной структуре вещества, она исходит из законов механики (классической или квантовой) для совокупности частиц, составляющих систему. Поэтому, во-первых, необходимо задание индивидуальных свойств частиц (масса, число степеней свободы, момент инерции, заряд, спин и др.). Затем, **в случае классической механики**, для каждой частицы следует задать обобщенные координаты q_i и обобщенные импульсы p_i . Изменение величин p_i , q_i и во времени определяется уравнениями движения. При использовании гамильтонова формализма, который, в силу наибольшего удобства, используется в статистической термодинамике, соответствующие уравнения записываются так:

$$\begin{aligned}\frac{d q_i}{d t} &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \frac{d p_i}{d t} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i},\end{aligned}\tag{6}$$

где H – функция Гамильтона. По определению, функция Гамильтона есть полная энергия системы N частиц. Для системы из N одинаковых частиц с s степенями свободы каждая имеет sN обобщенных координат и sN обобщенных импульсов. Состояние, заданное таким образом, называется **микроскопическим состоянием**, в отличие от принятого в классической термодинамике макроскопического состояния, задаваемого небольшим количеством термодинамических величин (например, температурой T , давлением p , объемом V). Соответственно, гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^{sN} \left[\frac{p_i^2}{2m} + \tilde{U}(q_i) \right] \quad (6a)$$

где m – масса частицы, $\tilde{U}(q_i)$ – ее потенциальная энергия. Величина $\tilde{U}(q_i)$ определяется либо действием внешних полей, либо взаимодействием частиц друг с другом. Таким образом, наиболее полное представление об эволюции системы может быть получено путем решения $2sN$ уравнений типа (6).

$$H = \sum_{i=1}^{sN} \frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_k|)$$

$$i \neq k, \quad \vec{q}_k = \frac{\vec{p}_k}{m}, \quad \vec{p}_k = - \sum_{i \neq k} \frac{\partial \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_k|)}{\partial \vec{q}_k} = \vec{F}_k \quad (6b)$$

Обычно вводится понятие $2sN$ -мерного пространства величин $(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{sN}; p_1, p_2, p_3, \dots, p_{sN})$ называемого **фазовым пространством**. В этом пространстве каждое микросостояние системы изображается соответствующей точкой, называемой **фазовой точкой**. Изменение положения этой точки определяется из решения уравнений (6). Соответствующая траектория в $2sN$ -мерном пространстве называется **фазовой траекторией**.

Микроскопическое состояние **квантовомеханической** термодинамической системы (это, например, электронный газ в проводниках и полупроводниках, фотонный газ и др.) не может быть задано столь подробно, поскольку величины q_i и p_i нельзя определить одновременно в силу соотношения неопределенностей Гейзенберга. Микроскопическое состояние в квантовой статистической термодинамике образует дискретную совокупность энергетических уровней, определяемых набором квантовых чисел. Координаты частиц не определены. Каждому состоянию соответствует определенное значение энергии системы, если она находится в стационарном состоянии. Эти состояния определяются из соответствующих решений уравнения Шредингера.

Классическое понятие фазового пространства теряет свой точный смысл.

Статистическая термодинамика рассматривает только **консервативные системы**. Это означает:

1. Система находится в неизменных внешних полях,
2. Все связи в системе (если они имеются) стационарны,
3. Все силы, действующие на частицы, потенциальны, т.е.

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial \tilde{U}}{\partial q_i}$$

где \vec{F}_i – обобщенная сила, \tilde{U} – потенциальная энергия системы.

Так как в выражения (6а), (6б) время в явном виде не входит, для консервативных систем

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

Вычислим теперь полную производную по времени:

$$\frac{dH(q_i, p_i)}{dt} = \sum_{i=1}^{N_s} \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = \sum_{i=1}^{N_s} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0.$$

Здесь мы использовали уравнения (6). Таким образом,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

т.е. полная энергия консервативной системы постоянна

$$H(q, p) = E = \text{const} \tag{7}$$

Отсюда следует важнейший вывод: полная энергия консервативной системы является интегралом движения. Аналогичный результат получается и для квантовых термодинамических систем.

Статистическое распределение

Ясно, что решение соответствующих уравнений Гамильтона (или уравнений Шредингера) для каждой частицы из огромного числа порядка 10^{20} и более невозможно, да и не имеет смысла, так как в конечном счете нам необходимо перейти к макроскопическим параметрам, т.е. усреднять полученные результаты по всей совокупности микроскопических состояний. Поэтому Максвелл, Больцман и Гиббс сформулировали вероятностный подход к решению задач статистической термодинамики. Он заключается в том, что определяются не собственно микросостояния, а вероятности различных микросостояний.

В статистической термодинамике используется особое определение вероятности. Это связано с тем, что задолго до возникновения квантовой механики Гиббс строго доказал, что классические статистические системы следует рассматривать как *системы тождественных частиц*, в соответствии с чем частицы являются неразличимыми, не имеющими индивидуальных черт. Позже это было доказано для квантовомеханических статистических систем. Поэтому обычные математические вероятности не совпадают с вероятностями термодинамическими. Выше мы рассматривали в качестве одного состояния (события) случаи, когда они отличаются друг от друга тем, какие именно частицы находятся в той или иной ячейке (на том или ином энергетическом уровне). Запись вероятности возможных состояний для дискретной случайной величины (N частиц сортируются по k ячейкам) имеет вид:

$$P(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \cdot \tilde{p}_1^{n_1} \cdot \tilde{p}_2^{n_2} \cdot \dots \cdot \tilde{p}_k^{n_k}$$

В термодинамике, исходя из принципа тождественности, принимается, что всем возможным перестановкам N частиц по ячейкам (энергетическим состояниям) соответствует одно состояние. Соответствующая вероятность (мы обозначаем термодинамическую вероятность буквой W):

$$W = \frac{P(n_1, n_2, \dots, n_k)}{N!} = \frac{\tilde{p}_1^{n_1} \cdot \tilde{p}_2^{n_2} \cdot \dots \cdot \tilde{p}_k^{n_k}}{n_1! n_2! \dots n_k!}$$

т.е. число возможных состояний уменьшается в $N!$ раз. Аналогично поступают и в случае, когда случайная величина непрерывна. 6

$$(dq \cdot dp) = (dq_1 \cdot dq_2 \cdot \dots \cdot dq_{sN} \cdot dp_1 \cdot dp_2 \cdot \dots \cdot dp_{sN})$$

Однако величина $(dq \cdot dp)$ представляется в несколько ином виде, так как обычным для статистической теории является учет квантовых особенностей для классических систем (соответствующее приближение называется *квазиклассическим*). Именно, учитывается соотношение неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \hbar$$

$$d\Gamma = \frac{dq \cdot dp}{N! \cdot h^{sN}} \quad (8)$$

$$dW = f(q, p) \cdot \frac{dq dp}{N! h^{sN}} \quad (9)$$

где $f(q, p)$ – **функция статистического распределения**.
Условие нормировки функции распределения имеет вид :

$$\int f(q, p) d\Gamma = 1 \quad (10)$$

В статистической термодинамике доказывается теорема Лиувилля, утверждающая, что величина $d\Gamma = dq dp$ сохраняется постоянной: $d\Gamma = \text{const}$ при любых эволюциях **консервативных** систем. Эта теорема доказывается для $(q-p)$ - пространства и не выполняется для $(q-\dot{q})$ -пространства. Именно поэтому в статистике используются такие переменные q и p . Таким образом, для изолированной равновесной системы величина (5) не изменяется со временем. Соответственно сохраняются постоянными $f(q, p)$ и вероятность (6).

Знание $f(q,p)$ позволяет вычислить макроскопические параметры системы, определяемые как средние значения соответствующих величин:

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \cdot f(q, p) \cdot d\Gamma \quad (11)$$

Условие нормировки $W_l\{l\}$ имеет вид:

$$\sum_l W_l\{l\} = 1 \quad (12)$$

а средние величины определяются так:

$$\langle A \rangle = \sum_l A_l \cdot W_l\{l\} \quad (13)$$

Вероятность микросостояния классической системы определяется непрерывной функцией $f(q,p)$, квантовой системы – дискретными значениями вероятностей различных состояний $W_l\{l\}$, также называемыми статистическим распределением. **Нахождение статистических распределений $f(q,p)$ и $W_l\{l\}$ является основной задачей статистической термодинамики.**

Для строгого определения статистического распределения необходимо определить аналог основного вероятностного множества. В качестве аналога основного вероятностного множества в статистической термодинамике используется введенное Гиббсом понятие **статистического ансамбля**. По определению, статистическим ансамблем называется совокупность очень большого числа систем, удовлетворяющих условиям, наложенным на исследуемую систему. Увеличение числа частиц приводит к появлению новых закономерностей. Эти так называемые **статистические закономерности** относительно просты и выполняются с тем большей точностью, чем большее число частиц содержит система. Они лежат в основе аппарата статистической термодинамики.

Обозначим подсистему цифрой (I), а ее гамильтониан H_I , остальную часть системы (термостат) – цифрой (II), а его гамильтониан H_{II} . Тогда в общем случае гамильтониан всей системы запишется так:

$$H_{\Sigma} = H_I + H_{II} + H_{B3} \quad (14)$$

где H_{B3} учитывает энергию взаимодействия между частями (I) и (II) системы.

Идея метода Гиббса заключается в таком выборе подсистем, чтобы удовлетворялось условие:

$$H_{B3} \ll H_I \quad (15)$$

Тогда (14) запишется так:

$$H_{\Sigma} = H_I + H_{II} \quad (14a)$$

Можно показать, что даже для сильно неидеальной, достаточно большой исходной термодинамической системы всегда можно найти занимающую компактный объем подсистему, удовлетворяющую условию (15). Действительно, пусть средняя энергия каждой частицы равна $\langle \varepsilon \rangle$. Она включает в себя как собственную энергию частицы, так и энергию ее взаимодействия с окружающими частицами.

Следовательно, средняя энергия взаимодействия не может превышать $\langle \varepsilon \rangle$. Таким образом, предельными являются случаи, когда $\langle \varepsilon_{B3} \rangle \ll \langle \varepsilon \rangle$ и $\langle \varepsilon_{B3} \rangle \cong \langle \varepsilon \rangle$. Первый случай соответствует идеальной термодинамической системе. В этом случае условие (15) удовлетворяется, если подсистема включает всего одну частицу. Вторым случаем $\langle \varepsilon_{B3} \rangle \cong \langle \varepsilon \rangle$ соответствует сильно неидеальной термодинамической системе. Однако, если подсистема представляет собой компактное образование (типа сферы), всегда можно выбрать такой объем (и, соответственно, число частиц N_I) подсистемы, чтобы удовлетворить условию (15). Действительно, если подсистема имеет размер R , то H_I (и число частиц) пропорциональны R^3 , а гамильтониан H_{B3} пропорционален R^2 .

Тогда отношение $\frac{H_{B3}}{H_I}$ можно оценить как $\frac{R^2 \delta \langle \varepsilon \rangle}{R^3 \langle \varepsilon \rangle} = \frac{\delta}{R}$, где δ – пространственный масштаб

взаимодействия частиц. Для достаточно больших исходных систем всегда можно найти размер R

подсистемы, такой, что $\frac{\delta}{R} \ll 1$, т.е. выполняется (15): $H_{B3} \ll H_I$

Условие $H_{\text{вз}} \ll H_1$ – принципиальное положение статистической термодинамики, сформулированное Гиббсом. Оно позволяет считать независимыми друг от друга состояния подсистемы и термостата, либо различные подсистемы, входящие в состав одной большой системы. Благодаря этому при вычислении вероятностей состояний двух и более подсистем мы можем использовать теорему умножения вероятностей.

Следовательно, вероятность микросостояния подсистеме 1 иметь значения обобщенных координат и импульсов в диапазоне

$$\left[q_i^{(1)}, q_i^{(1)} + dq_i^{(1)}; p_i^{(1)}, p_i^{(1)} + dp_i^{(1)} \right]$$

при одновременном нахождении координат второй подсистемы 2 в диапазоне

$$\left[q_i^{(2)}, q_i^{(2)} + dq_i^{(2)}; p_i^{(2)}, p_i^{(2)} + dp_i^{(2)} \right]$$

запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} dW(q^{(1)}, p^{(1)}; q^{(2)}, p^{(2)}) &= f_{1,2}(q^{(1)}, p^{(1)}; q^{(2)}, p^{(2)}) d\Gamma^{(1)} d\Gamma^{(2)} = \\ &= f_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \cdot f_2(q^{(2)}, p^{(2)}) d\Gamma^{(1)} d\Gamma^{(2)} \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, логарифм функции распределения есть величина аддитивная:

$$\ln f_{1,2} = \ln f_1 + \ln f_2 \quad (17)$$

Это значит, что $\ln f$ является **аддитивным интегралом движения** подсистем. Аддитивность интегралов движения означает, что интегралы движения полной системы есть сумма интегралов движения её подсистем. При выполнении сформулированного Гиббсом условия (15) **функция распределения f в состоянии статистического равновесия зависит только от аддитивных интегралов движения.**

$$\ln f = a + b \cdot E(q, p) = a + b \cdot H(q, p) \quad (18)$$

$$\ln W_l \{l\} = \alpha + \beta E_l \quad (19)$$

В статистической термодинамике полное число возможных состояний системы (или подсистемы) при заданных энергии E , объеме V и числе частиц N называется **статистическим весом** макроскопического состояния системы. Обозначим его $Q(E, V, N)$. Эта величина имеет смысл безразмерного фазового объема - числа состояний в слое $E, E+\Delta E$:

$$Q(E, V, N) = \frac{1}{N! h^{sN}} \cdot \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta E} \int_V d p \cdot \int d q \quad (20)$$

Микроканоническое распределение

Статистическая термодинамика постулирует, что в изолированной равновесной системе любое микросостояние **равновероятно**. Соответственно, **статистический ансамбль для изолированной системы состоит из систем с одинаковой внутренней энергией E , с постоянным числом частиц N в постоянном объеме V** . Таким образом, статистическое распределение для изолированной термодинамической системы с энергией E может быть записано следующим образом:

$$f(p, q) = \text{Const} \cdot \delta[H(p, q) - E] \quad (21)$$

где $\delta(x - a)$ – дельта-функция Дирака, принадлежащая к множеству так называемых обобщенных функций. Важнейшими свойствами этой функции являются следующие:

1) Она равна нулю на всей числовой оси, кроме точки a , где она обращается в бесконечность.

$$2) \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - a) \cdot f(x) dx = f(a)$$

Используя условие нормировки $f(p,q)$ (10), запишем:

$$\frac{\text{Const}}{N!h^{sN}} \cdot \int \delta[H(p,q) - E] d p d q = 1$$

$$f(p, q) = \frac{\delta[H(p, q) - E]}{Q(E, V, N)} \quad (22)$$

$$f(p, q) = \begin{cases} Q^{-1}(E, V, N) & \text{при } E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя} \end{cases} \quad (23)$$

где $\Delta E \ll E$.

Распределение (21), (22), (23) называется **микрoканоническим распределением Гиббса**. Для квантовых систем микрoканоническое распределение Гиббса имеет вид.

$$W(E_k) = \begin{cases} Q^{-1}(E, V, N) & \text{при } E \leq E_k \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя} \end{cases} \quad (24)$$

Энтропия

Важную роль в статистической термодинамике играет величина

$$\eta = -\ln f(p, q) \quad (25)$$

Величина η удобна потому, что в соответствии с (17) она является аддитивной величиной для произведения функций распределения. Усредненная по функции $f(q, p)$ величина η , взятая со знаком минус, называется энтропией Гиббса:

$$S = k\langle\eta\rangle = -k \int f(p, q) \cdot \ln f(p, q) \frac{d p d q}{N! h^{sN}} \quad (26)$$

Для квантовых систем имеем следующее выражение энтропии:

$$S = k\langle\eta\rangle = -k \sum_k W_k \ln W_k \quad (27)$$

Пользуясь выражениями (22), (23), а также условием нормировки (10) и определением (20), получаем следующее выражение для энтропии микроканонического ансамбля:

$$S = k \ln Q(E, V, N) \quad (28)$$

В квантовом случае имеем аналогично (28):

$$S = k \ln Q(E, V, N) \quad (28a)$$

так как (24)

$$W(E_k) = \frac{1}{Q(E, V, N)} \quad \sum W(E_k) = 1$$

Каноническое распределение Гиббса. Теорема Гиббса

Статистический ансамбль систем с заданным числом частиц N и объемом V , находящихся в тепловом контакте с термостатом, имеющим температуру T , называется каноническим ансамблем Гиббса.

Канонический ансамбль включает подсистемы, обменивающиеся энергией с термостатом. Это может быть макроскопический объект, содержащий очень большое число частиц; может быть одна частица (если средняя энергия её взаимодействия с термостатом пренебрежимо мала по сравнению с собственной средней кинетической энергией). Энергия подсистемы не является величиной постоянной. Каноническое распределение позволяет определить вероятность состояния подсистемы с произвольным значением энергии E . Вследствие сказанного **параметром, характеризующим состояние подсистемы, является не её энергия, а температура термостата T .**

Теорема Гиббса о каноническом распределении. Теорема Гиббса о каноническом распределении термодинамических подсистем по энергиям при заданных значениях T, V, N доказывает, что соответствующей функцией распределения является:

$$f(q, p) = Z^{-1}(T, V, N) \cdot \exp\left[-\frac{H(q, p)}{kT}\right]$$

где $Z(T, V, N)$ – статистическая функция, в классическом случае определяемая как интеграл:

$$Z(T, V, N) = \int \exp\left[-\frac{H(q, p)}{kT}\right] \cdot d\Gamma$$

где $d\Gamma = \frac{dqdp}{N!h^{3N}}$, $H(q, p)$ – гамильтониан подсистемы.

Допустим, что полный гамильтониан изолированной системы может быть представлен в пренебрежении взаимодействием между подсистемой (I) и термостатом (II):

$$H = H_I(p, q) + H_{II}(p', q')$$

где $H_I(p, q)$ – гамильтониан подсистемы, $H_{II}(p', q')$ – гамильтониан термостата. При этом предполагается, что $H_I(p, q) \ll H$, а система II (термостат) имеет температуру T .

$$f(p, q; p', q') = \begin{cases} Q^{-1}(E) & \text{для } E \leq H \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя,} \end{cases}$$

Где $Q(E) = Q(E, V, N)$

$$f(p, q; p', q') = f_I(p, q) \cdot f_{II}(p', q')$$

$$\frac{1}{N_{II}! \cdot h^{sN_{II}}} \int f(p, q; p', q') d p' d q' = f_I(p, q) \cdot \int f_{II}(p', q') \frac{d p' d q'}{N_{II}! \cdot h^{sN_{II}}} \quad (30)$$

$$f_I(p, q) = \frac{1}{Q(E) N_{II}! \cdot h^{sN_{II}}} \int d p' d q' \quad (31)$$

Где интегрирование ведется по интервалу энергий:

$$E - H_I \leq H_{II} \leq E - H_I + \Delta E$$

$$f_I(p, q) = \frac{Q_{II}[E - H_I(p, q)]}{Q(E)} \quad (31a)$$

$$S_{II} = k \ln Q_{II} \quad S = k \ln Q$$

$$f_I(p, q) = A \exp \left\{ \frac{S_{II}[E - H_I(p, q)] - S(E)}{k} \right\} \quad (32)$$

где A – нормирующий множитель.

$$S_{II}[E - H_I(p, q)] = S(E) - \frac{\partial S}{\partial E} H_I(p, q)$$

Учитывая, что $E = U$ и $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$, получаем общее выражение канонического распределения:

$$f_I(p, q) = A \exp \left[- \frac{H_I(p, q)}{kT} \right] \quad (33)$$

Это и есть общее выражение для канонического распределения микросостояний подсистемы по энергиям. Определим величину A из условия нормировки:

$$\frac{A}{N_I h^{sN_I}} \int \exp \left[- \frac{H_I(p, q)}{kT} \right] d p d q = 1$$

$$A^{-1} = Z(T, V, N_I) = \frac{1}{N_I! h^{sN_I}} \int \exp\left[-\frac{H_I(p, q)}{kT}\right] d p d q \quad (34)$$

где V – объем подсистемы. Окончательное выражение для канонического распределения имеет вид:

$$f_I(p, q) = Z^{-1}(T, V, N) \exp\left[-\frac{H_I(p, q)}{kT}\right] \quad (35)$$

Величина $Z(V, T, N)$, определенная по (34), называется **статистической функцией**. Это – основная величина, определяющая термодинамические свойства классической системы и являющаяся интегралом от функции распределения.

$$\delta S = -k \delta \int f \ln f d \Gamma = 0 \quad (36)$$

$$- \delta \langle H \rangle = - \delta \int H_I \cdot f \cdot d \Gamma = 0 \quad (37)$$

$$- \delta \int f \cdot d \Gamma = 0 \quad (38)$$

Подобные задачи (36), (37), (38) называются задачами на абсолютный экстремум и решаются методом Лагранжа, заключающегося в том, что выражения (37), (38) умножаются на неопределенные множители (в данном случае β и λ), а затем все три вариации складываются и приравниваются нулю:

$$- \int \delta \cdot [f \ln f + \beta \cdot f \cdot H_I + \lambda \cdot f] d \Gamma = 0$$

$$\delta [f \ln f] = - \beta \cdot \delta (f \cdot H_I) - \lambda \cdot \delta f$$

$$\delta f + \ln f \cdot \delta f = - \beta H_I \cdot \delta f - \lambda \cdot \delta f$$

$$\ln f = - \beta H_I - (\lambda + 1)$$

$$f = \text{Const} \cdot \exp[-\beta H_I]$$

$$\text{Const} = \frac{1}{Z(T, V, N)}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$f = \frac{1}{Z(T, V, N)} \cdot \exp\left[-\frac{H_I(p, q)}{kT}\right]$$

Для квантовых систем статистическая теория доказывает, что вероятность состояния подсистемы следующим образом зависит от энергии ε_n

$$W_n = g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \quad (40)$$

где g_n – статистический вес состояния. По определению, статистическим весом системы с заданной энергией в квантовой механике называется число различных состояний, отвечающих одному указанному значению энергии. Таким образом, g_n – натуральное число ($g_n = 1, 2, 3, \dots$).

$$\sum W_n = \frac{1}{Z(T, V, N)} \sum g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) = 1 \quad (41)$$

Для квантовых систем статистической функцией вместо статистического интеграла (34) является статистическая сумма, имеющая вид:

$$Z(T, V, N) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)$$

где в данном случае ε_n – энергия стационарного состояния подсистемы из N_1 частиц, находящихся в объеме V .

В общем случае выражение для $Z(T, V, N)$ имеет вид:

$$Z(T, V, N) = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n(N)}{kT}\right) \quad (42)$$

где $E_n(N)$ – энергетические уровни системы, включающей N частиц. Здесь величина $E_n(N)$ определяется числами, определяющими состояние квантовомеханической системы: $\{n_\lambda\} = (n_1, n_2, \dots)$
Энергия подсистемы из N частиц равна:

$$E_m = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda n_\lambda$$

где ε_λ – энергетические уровни частиц, входящих в подсистему. Число частиц N задано, имеем:

$$N = \sum_\lambda n_\lambda$$

Термодинамические функции равновесных систем, подчиняющихся каноническому распределению

Свободная энергия F следующим образом выражается через логарифм статистического интеграла:

$$F = -kT \ln Z(T, V, N) \quad (43)$$

Покажем, что определенная таким образом величина F совпадает с термодинамической свободной энергией. Для этого сначала покажем, что средняя энергия подсистемы $\langle H \rangle = U$ следующим образом связана с $Z(T, V, N)$:

$$U = \langle H \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln Z(T, V, N)]_{V, N} \quad (44)$$

Используя определения (34) и средней величины (16), действительно получаем (ниже мы используем определение:

$$\begin{aligned} d\Gamma &= \frac{1}{N_1! h^{3N}} dq dp \\ kT^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln Z(T, V, N)]_{V, N} &= kT^2 \frac{1}{Z(T, V, N)} \cdot \frac{\partial}{\partial T} [Z(T, V, N)]_{V, N} = \\ &= \frac{kT^2}{Z(T, V, N)} \cdot \frac{1}{kT^2} \int \exp\left[-\frac{H_1(p, q)}{kT}\right] \cdot H_1(p, q) d\Gamma = \langle H_1 \rangle = U. \end{aligned} \quad (45)$$

$$\frac{d}{dy} \int \exp[-a(x, y) \cdot x] dx = - \int \exp[-a(x, y) \cdot x] \cdot x \frac{da(y, x)}{dy} dx$$

$$kT^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln Z(T, V, N)]_{V, N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F}{T} \right]_{V, N} \quad (45a)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F}{T} \right] = -k \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{T \ln Z(T, V, N)}{T} \right]$$

$$\langle H \rangle = U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F}{T} \right]_{V, N} \quad (46)$$

Но это – уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Аналогично энтропия, по определению (26):

$$S = -k \int f \ln f d\Gamma$$

$$S = -k \int \frac{\exp\left[-\frac{H_I(p, q)}{kT}\right]}{Z(T, V, N)} \left[-\frac{H_I(p, q)}{kT} - \ln Z(T, V, N) \right] d\Gamma$$

$$\frac{1}{T} \int \frac{\exp\left[-\frac{H_I(p, q)}{kT}\right]}{Z(T, V, N)} \cdot H_I(p, q) d\Gamma = \frac{\langle H_I \rangle}{T} = \frac{U}{T}$$

$$\frac{1}{T} \int \frac{\exp\left[-\frac{H_I(p,q)}{kT}\right]}{Z(T,V,N)} \cdot kT \ln Z(T,V,N) d\Gamma = -\frac{F}{T}$$

$$S = \frac{U - F}{T} \quad (47)$$

:

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V,N}$$

$$S = \frac{U - F}{T} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (48)$$

Соотношения (46), (47), (48) имеют форму термодинамических равенств. Это доказывает, что определенные по формулам (43), (26) F и S действительно являются свободной энергией и энтропией.

Используя соотношение (43), получаем выражение всех основных характеристических функций в зависимости от T . Именно, для S , согласно (48):

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \right] = k \left[\ln Z + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{V,N} \right]. \quad (49)$$

$$U = F + TS = -kT \ln Z + kT \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{V,N}$$

$$U = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (50)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (51)$$

$$G = F + pV = -kT \ln Z + kTV \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_{T,N} - \ln Z \right] \quad (52)$$

$$\begin{aligned} H = G + TS &= kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_{T,N} - \ln Z \right] + kT \left[\ln Z + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{V,N} \right] = \\ &= kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_{T,N} + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{V,N} \right]. \end{aligned} \quad (53)$$

Таким образом, задача определения функций F, U, S, G, H , и, соответственно, определения термодинамических свойств веществ, вывода уравнений состояния по (51) сводится к вычислению $Z(T, V, N)$. Это – важнейший результат теории Гиббса, позволяющий на основе фундаментальных положений статистики переходить к решению прикладных задач.

Разрешая (41) относительно $Z(T, V, N)$ и подставляя в выражение (35), получаем функцию $f(q, p)$ в виде:

$$f(q, p) = \exp\left[\frac{F - H(q, p)}{kT}\right] \quad (54)$$

Контрольные вопросы

- Микросостояние термодинамической системы
- Статистическое распределение
- Микроканоническое распределение
- Энтропия
- Каноническое распределение Гиббса. Теорема Гиббса
- Уравнение Гиббса-Гельмгольца
- Термодинамические функции равновесных систем, подчиняющихся каноническому распределению