

§ 16. Обобщенная энтропия

Для статистического ансамбля можно ввести следующее определение энтропии:

$$S = -k \sum_l f(l) \ln f(l) \equiv -k \overline{\ln f}, \quad (1.101)$$

где $f(l)$ — вероятность реализации квантового состояния l . Мы рекомендуем читателю самостоятельно убедиться в том, что такое определение энтропии приводит к правильному выражению для статистической энтропии в случае микроканонического, канонического, большого канонического и других ансамблей. Определение (1.101) можно связать с более общей H -теоремой, в которой зависимость от времени рассматривается в явном виде.

ОТСТУПЛЕНИЕ 2

Статистический метод. «Здесь мне хотелось бы отметить, что, принимая статистический метод, в котором рассматривается лишь среднее число групп молекул, выбранных в соответствии со значением их скоростей, мы отказываемся от точного кинетического метода, в котором прослеживается движение каждой индивидуальной молекулы при всех ее столкновениях. Поэтому возможно, что, хотя полученные нами результаты и будут хорошо описывать наблюдаемые факты, пока мы рассматриваем поведение газа в целом, они окажутся бесполезными, когда мы настолько разовьем свои способности и усовершенствуем инструменты наблюдения, что сможем обнаруживать каждую отдельную молекулу и прослеживать весь ее путь.»

По той же самой причине методика преподавания, разработанная на основе изучения архивных отчетов, где не указаны персональные имена, не может ничем помочь опытному преподавателю, который способен следить за развитием каждого отдельного ученика.

Распределение молекул по их скоростям, оказывается, имеет точно такую же математическую форму, как и распределение результатов измерений по величине их ошибки, рассматриваемое в теории ошибок измерений. Распределение отверстий от попаданий пули в мишень в зависимости от их расположения от точки прицеливания также имеет тот же самый вид, если было произведено достаточно большое число выстрелов, а все стрелки одинаково искусны в стрельбе.

Дж. Максвелл¹⁾

ПРИМЕРЫ

1. Давление, оказываемое газом на стенки сосуда, можно рассматривать как усредненный по времени импульс, который передают стенке молекулы газа, сталкиваясь с ней и отражаясь от нее. Исходя из этого, вычислить давление и показать, что

¹⁾ Из книги Максвелла [2].

ено равно

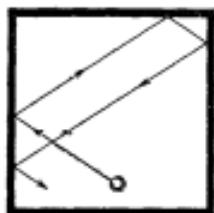
$$p = \frac{2}{3} n \bar{e} \quad (\text{формула Бернулли}),$$

где n — среднее число молекул в единице объема и \bar{e} — средняя кинетическая энергия молекулы.

РЕШЕНИЕ

Пусть сосуд имеет форму куба с ребром l (фиг. 3). Предположим, что стенка абсолютно гладкая, так что сталкивающаяся с ней молекула отражается абсолютно упруго. Выберем оси ортогональной системы координат x, y, z параллельно ребрам куба. Будем пренебрегать столкновениями молекул друг с другом. Компоненты импульса данной молекулы не меняются по величине при столкновениях ее со стенками. Следовательно, эта молекула в единицу времени сталкивается $|p_x|/2ml$ раз с одной из стенок, перпендикулярной оси x , где m — масса молекулы. В результате каждого столкновения стенка получает импульс $2|p_x|$, направленный вдоль внешней нормали к стенке (зеркальное отражение). Следовательно, усредненный по времени импульс, или, другими словами, сумма импульсов, переданных стенке в единицу времени, равна $2|p_x||p_x|/2ml = p_x^2/ml$. Поскольку сумма этих импульсов дает силу, действующую на стенку, то вклад этой молекулы в давление равен сумме импульсов, деленной на площадь стенки l^2 ($V = l^3$ — объем сосуда). Таким образом, суммируя вклады от всех молекул, получаем давление, создаваемое всеми молекулами газа,

$$p = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{m} = \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{e} = \frac{2}{3} n \bar{e}. \quad (1)$$



Фиг. 3

ДРУГОЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ

Метод, использующий теорему виртуала. Обозначая координату i -й молекулы вектором \mathbf{x}_i , получаем

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{x}_i = \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{x}_i + \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{x}}_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{x}_i + 2 \sum_{i=1}^N \mathbf{e}_i, \quad (2)$$

где \mathbf{F}_i — сила, действующая на i -ю молекулу, и \mathbf{e}_i — ее кинетическая энергия. При усреднении по времени обеих частей равен-

ства левая часть обращается в нуль, так как величина

$$\overline{\frac{d}{dt} A(t)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} \frac{d}{dt} A(t) dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \{A(t_0 + t) - A(t_0)\}, \quad (3)$$

очевидно, равна нулю для любой зависящей от времени величины $A(t)$, которая остается конечной и ограниченной для любого момента времени. В данном случае эта величина меняется при движении молекул газа, но всегда остается конечной (поскольку импульсы, так же как и координаты, остаются конечными).

Следовательно, из (2) получаем

$$-2 \sum_{i=1}^N \mathbf{e}_i = \sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{x}_i}. \quad (4)$$

Фиг. 4. Вычисление вириала для силы, с которой стенки сосуда действуют на молекулы газа

единицу площади дает давление p , а вириал, соответствующий этой силе, равен

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{x}_i = - \int_{\text{Стенка}} p \mathbf{v} \cdot \mathbf{x} dS, \quad (5)$$

где \mathbf{v} — внешняя нормаль к стенкам, и интеграл берется по всей поверхности стенок. С помощью теоремы Гаусса

$$\int \mathbf{a} \cdot \mathbf{v} dS = \int \operatorname{div} \mathbf{a} dV$$

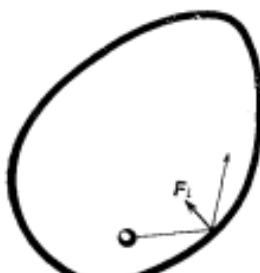
получаем

$$\int \mathbf{v} \cdot \mathbf{x} dS = \int \operatorname{div} \mathbf{x} dV = 3 \int dV = 3V. \quad (6)$$

Из (4) — (6) следует

$$2N\bar{e} = 3pV, \quad \text{или} \quad p = \frac{2}{3} \bar{n}\bar{e}.$$

Замечание. Теорема вириала (4) справедлива также и в том случае, когда приходится явно учитывать межмолекулярные силы. Если \mathbf{F}_{ij} — сила, с которой i -я молекула действует на j -ю, то $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$, согласно закону о равенстве действия и про-



тиводействия. Вириал, соответствующий межмолекулярным силам, равен

$$\Phi = \sum_i \sum_j \overline{\mathbf{x}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)} \sum (\overline{\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j}) \cdot \overline{\mathbf{F}_{ij}}. \quad (7)$$

Из соотношения (4) получаем

$$p = \frac{2}{3} n \bar{e} + \frac{\Phi}{3V}. \quad (8)$$

Если радиус действия межмолекулярных сил много меньше среднего расстояния между молекулами, значение Φ близко к нулю, и справедлива формула Бернулли. В общем случае следует пользоваться соотношением (8) (см. гл. 2, задача 6).

2. Идеальный газ, состоящий из N точечных молекул, заключен в сосуд объемом V . Найти число состояний (фазовый интеграл) $\Omega_0(E)$ (1.206) в классическом случае и, пользуясь им, получить уравнение состояния. [Указание: объем C_n единичной сферы в n -мерном пространстве равен $\pi^{n/2}/\Gamma(n/2 + 1)$.]

РЕШЕНИЕ

Энергия этой системы равна

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad (1)$$

где импульсы, сопряженные декартовым координатам каждой точечной молекулы, обозначены индексами со сплошной нумерацией: p_1, \dots, p_{3N} . Число состояний определяется формулой (1.206), где интеграл по координатам дает V^N ,

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \cdots \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE} dp_1 \dots dp_{3N}. \quad (2)$$

Поскольку интеграл равен объему $3N$ -мерной сферы радиусом $(2mE)^{1/2}$, он пропорционален $(2mE)^{3N/2}$, причем коэффициент пропорциональности есть величина C_{3N} , приведенная в указании. Следовательно,

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)}. \quad (3)$$

Согласно (1.27), энтропия равна

$$S(E, N, V) = k \ln \Omega_0 = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2E}{3N} + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{3/2}}{h^3} \right\}, \quad (4)$$

где использована формула Стирлинга

$$\ln N! \approx N \ln \frac{N}{e} = N \ln N - N. \quad (5)$$

Из (1.28) и (1.54) получаем

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = Nk \frac{3}{2E}, \quad \text{или} \quad kT = \frac{2E}{3N} = \frac{2}{3} \varepsilon, \quad (6)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{Nk}{V}, \quad \text{или} \quad pV = NkT. \quad (7)$$

З а м е ч а н и е 1. Существует несколько способов вычисления объема n -мерной сферы. Приведем здесь только один из них. Если объем n -мерной сферы радиусом r равен $V_n(r) = C_n r^n$, то площадь поверхности сферы равна $nC_n r^{n-1}$. Используя эту связь, вычислим интеграл

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \{-a(x_1^2 + \dots + x_n^2)\} dx_1 \dots dx_n$$

двумя различными способами. В первом способе, используя известную формулу

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2},$$

получаем $I_n = (\pi/a)^{n/2}$.

Во втором способе, разбив пространство x_1, \dots, x_n на сферические оболочки, мы сможем провести интегрирование

$$\begin{aligned} I_n &= \int_0^{\infty} e^{-ar^2} nC_n r^{n-1} dr = \\ &= \frac{1}{2} nC_n \int_0^{\infty} e^{-ay} y^{(n/2)-1} dy = \frac{1}{2} nC_n \Gamma \left(\frac{n}{2} \right) a^{-n/2} = \\ &= C_n \Gamma \left(\frac{n}{2} + 1 \right) a^{-n/2} \quad \left(\int_0^{\infty} e^{-x} x^{m-1} dx = \Gamma(m) \right). \end{aligned}$$

Приравнивая эти два выражения, получаем

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}.$$

Замечание 2. Формула Стирлинга

$$\Gamma(x+1) = x! \sim x^{x+1/2} e^{-x} \sqrt{2\pi}, \quad (8a)$$

или

$$\ln x! \sim x \ln x - x + \dots, \quad (86)$$

является асимптотической формулой, справедливой при $x \gg 1$. Она часто используется в статистической механике.

3. Уровни энергии осциллятора с частотой ν имеют вид

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \hbar \nu, \quad \frac{3}{2} \hbar \nu, \quad \dots, \quad \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu, \quad \dots$$

Если система состоит из N почти невзаимодействующих осцилляторов, то энергия ее равна

$$E = \frac{1}{2} N \hbar \nu + M \hbar \nu \quad (M \text{ — целое число}).$$

1) Найти термодинамический вес W_M и 2) установить связь между температурой системы и энергией E .

РЕШЕНИЕ

1. Если обозначить квантовое число i -го осциллятора через n_i , то из утверждения, что полная энергия системы равна $(1/2) N \hbar \nu + M \hbar \nu$, вытекает соотношение

$$n_1 + n_2 + \dots + n_N = M.$$

Следовательно, термодинамический вес W_M макроскопического состояния с полной энергией E равен числу способов распределения M белых шаров среди N нумерованных ящиков. Ящик может

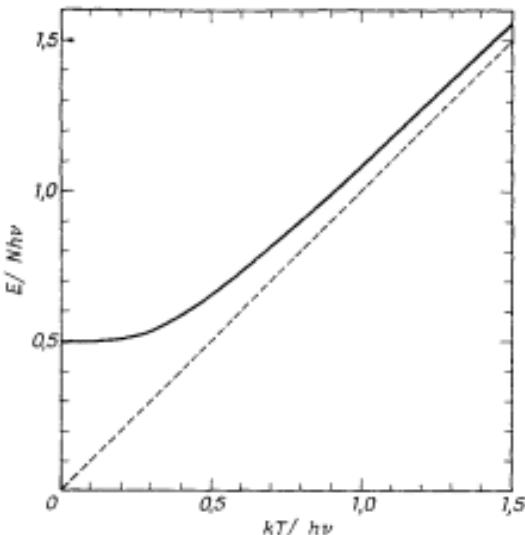


○ ○ ● ○ ○ ○ ○ ● ● ○ ○ ○ ○ ○

Фиг. 5

быть пустым, так как, возможно, $n_i = 0$. Как видно из фиг. 5, это число можно получить, определяя число перестановок среди

белых шаров, расположенных в один ряд вместе с $N - 1$ красными шарами, которые введены для обозначения перегородок. Если перенумеровать все шары подряд $1, 2, \dots, M + N - 1$, то число перестановок будет равно $(M + N - 1)!$. Если теперь



Фиг. 6

на шарах стереть их номера, то мы получим неразличимые распределения, число которых будет равно числу перестановок среди (нумерованных) шаров одного цвета, т. е. $M! (N - 1)!$. Таким образом, получаем

$$W_M = \frac{(M+N-1)!}{M! (N-1)!}. \quad (1)$$

2. Согласно (1.18), энтропия равна

$$S = k \ln W_M.$$

Подставляя сюда (1) и используя формулу Стирлинга при условии $N \gg 1, M \gg 1$, получаем

$$S = k \{ (M+N) \ln (M+N) - M \ln M - N \ln N \}.$$

Согласно (1.28),

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} = k \ln \left(\frac{M+N}{M} \right) \frac{\partial M}{\partial E} = \frac{k}{h\nu} \ln \frac{M + \frac{1}{2}N + \frac{1}{2}N}{M + \frac{1}{2}N - \frac{1}{2}N} = \\ &= \frac{k}{h\nu} \ln \left(\frac{E/N + \frac{1}{2}h\nu}{E/N - \frac{1}{2}h\nu} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

или, потенцируя,

$$\frac{E + \frac{1}{2}N h\nu}{E - \frac{1}{2}N h\nu} = e^{h\nu/kT}.$$

Решая это уравнение относительно E , получаем

$$E = N \left\{ \frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right\}. \quad (3)$$

На фиг. 6 приведена зависимость $E/Nh\nu$ от $kT/h\nu$.

4. Имеется система, состоящая из N независимых частиц. Каждая частица может находиться только на одном из двух энергетических уровней $-\varepsilon_0$, ε_0 . Определить термодинамический вес W_M макроскопического состояния с энергией $E = M\varepsilon_0$ ($M = -N, \dots, N$) и обсудить статистико-термодинамические свойства системы в области $E < 0$, в частности вывести соотношения между температурой, энергией и теплоемкостью.

РЕШЕНИЕ

Если N_- — число частиц в состоянии с энергией $-\varepsilon_0$, а N_+ — число частиц в состоянии с энергией ε_0 , энергия всей системы равна

$$E = M\varepsilon_0 = -N_- \varepsilon_0 + N_+ \varepsilon_0, \quad M = N_+ - N_-. \quad (1)$$

Так как $N = N_+ + N_-$, то

$$N_- = \frac{1}{2}(N - M), \quad N_+ = \frac{1}{2}(N + M). \quad (2)$$

Далее, существует $N!/(N_-! N_+!)$ возможных способов выбора N_- частиц, заполняющих состояние $-\varepsilon_0$, из общего их числа N . Каждому из этих способов соответствует свое микроскопическое состояние с энергией E . Следовательно, термодинамический вес равен

$$W_M = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N-M) \right]! \left[\frac{1}{2}(N+M) \right]!}. \quad (3)$$

Согласно (1.18), энтропия системы равна

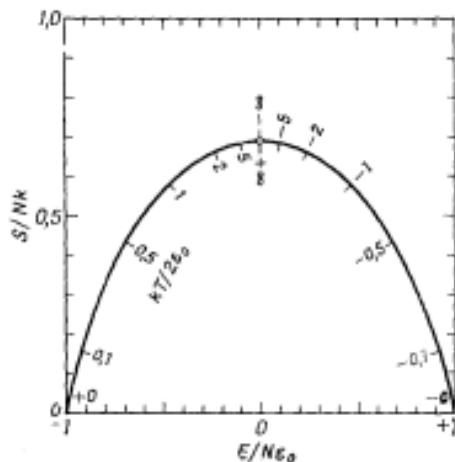
$$S(E) = k \ln W_M \approx$$

$$\begin{aligned} &\approx k \left\{ N \ln N - \frac{1}{2}(N-M) \ln \frac{1}{2}(N-M) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2}(N+M) \ln \frac{1}{2}(N+M) \right\} = \\ &= -k \left\{ N_- \ln \frac{N_-}{N} + N_+ \ln \frac{N_+}{N} \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

где была использована формула Стирлинга. Определяя температуру формулой (1.28), получаем

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{e_0} \frac{\partial S}{\partial M} = \frac{1}{2} \frac{k}{e_0} \ln \frac{N-M}{N+M}. \quad (5)$$

Как видно из этого соотношения или из соотношения между S и E (фиг. 7), $T < 0$ при $M > 0$ ($E > 0$), так что эта система не является



Фиг. 7

ся нормальной с точки зрения статистической механики. Поскольку, однако, она является нормальной в области $M < 0$ ($E < 0$), мы можем обсудить ее свойства в этой области. Из соотношения (5) получаем

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N-M}{N+M} = e^{2e_0/kT},$$

или

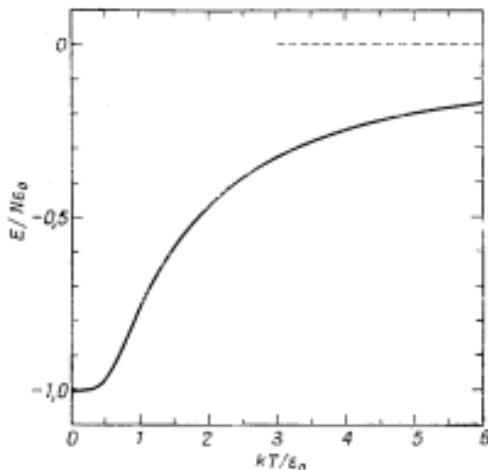
$$\frac{N_-}{N} = \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{e^{\varepsilon_0/kT} + e^{-\varepsilon_0/kT}}, \quad (6)$$

$$\frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{e^{\varepsilon_0/kT} + e^{-\varepsilon_0/kT}}.$$

Следовательно,

$$E = -(N_- - N_+) \varepsilon_0 = -Ne_0 \tanh \frac{\varepsilon_0}{kT}. \quad (7)$$

Соотношения (6) дают вероятность обнаружения одной частицы соответственно в состояниях $-\varepsilon_0$ и $+\varepsilon_0$ и имеют форму канони-



Фиг. 8

ческого распределения (1.70). Из соотношения (7) определяем теплоемкость системы

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{Nk(\varepsilon_0/kT)^2}{\cosh^2(\varepsilon_0/kT)}. \quad (8)$$

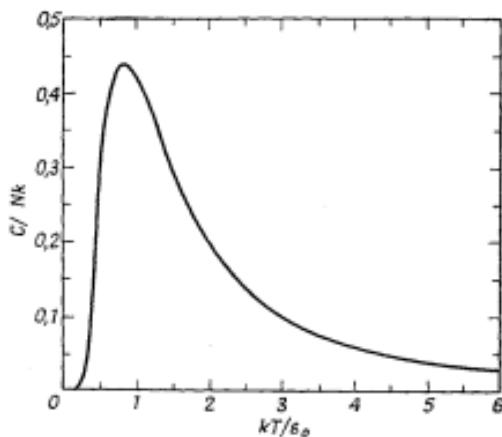
На фиг. 8 и 9 изображены графики зависимости E от T и C от T .

Замечание. Полагая $2\varepsilon_0 = \Delta E$, перепишем (8) в виде

$$C = \frac{Nk(\Delta E/kT)^2 e^{\Delta E/kT}}{(1 + e^{\Delta E/kT})^2}. \quad (9)$$

Удельная теплоемкость такого типа называется *удельной теплоемкостью Шоттки*. Если образец содержит вещество с энергией

возбуждения ΔE , то реально наблюдается аномалия удельной теплоемкости в виде пика, изображенного на фиг. 9.



Фиг. 9

5. Предположим, что две системы, нормальные с точки зрения статистической термодинамики, обладают числом состояний, равным (1.24а). Доказать, что при установлении теплового контакта между двумя системами справедливы следующие утверждения:
1) Если начальные температуры были T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$), то тепловой поток через контакт будет направлен от системы 1 к системе 2 и энтропия возрастет на величину $d'Q(T_2^{-1} - T_1^{-1})$. 2) Если обе системы находятся в тепловом равновесии друг с другом, то энтропия составной системы S_{1+2} равна сумме энтропий подсистем S_1 и S_2 . 3) Флуктуации энергии подсистемы 1 или подсистемы 2 в состоянии теплового равновесия $(E_1 - \bar{E}_1)^2$ или $(E_2 - \bar{E}_2^*)^2$ определяются формулой $kT^2/(C_1^{-1} + C_2^{-1})$, где \bar{E}_1^* и \bar{E}_2^* — средние значения (наиболее вероятные значения) энергий систем 1 и 2 и C_1 и C_2 — их теплоемкости.

РЕШЕНИЕ

Предположим, что число состояний $\Omega_1^*(E_1)$, $\Omega_2^*(E_2)$ определяется соответственно формулами

$$\Omega_1^*(E_1) \sim \exp \left\{ N_1 \varphi_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) \right\}, \quad \Omega_2^*(E_2) \sim \exp \left\{ N_2 \varphi_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right) \right\}, \quad (1)$$

где N_1 и N_2 — число частиц в каждой системе, причем оба числа достаточно велики. Вероятность найти состояние, в котором энергии систем 1 и 2 соответственно приближенно равны E_1 и E_2 , определяется следующим образом:

$$W(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) \delta E_1 \delta E_2 \sim \\ \sim \exp \left[N_1 \varphi_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) + N_2 \varphi_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right) \right] \varphi'_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) \varphi'_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right) \delta E_1 \delta E_2, \quad (2)$$

где неопределенность энергии каждой системы обозначена через δE_1 и δE_2 и $d\Omega_i^*(E)/dE = \varphi_i(E)$. Поскольку N_1 и N_2 достаточно велики, основную роль в (2) играет экспоненциальная функция, а влияние множителей φ'_1 , φ'_2 пренебрежимо мало (порядок их величины $1/N$).

1. Вполне вероятно, что при установлении теплового контакта между системами 1 и 2 возникнет поток энергии, в результате чего системы перейдут в состояние с большим значением вероятности $W(E_1, E_2)$. Другими словами, при установлении теплового контакта значение $W(E_1, E_2)$ с подавляющей вероятностью возрастет. Следовательно, величина

$$k \ln W(E_1, E_2) = S(E_1, E_2) = k N_1 \varphi_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) + k N_2 \varphi_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right) \quad (3)$$

также возрастет. Увеличение функции, вызванное изменением аргумента на $dE_1 = -dE_2 = -d'Q$, согласно (1.27) и (1.29), равно

$$dS(E_1, E_2) = \left\{ k \varphi'_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) - k \varphi'_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right) \right\} dE_1 = d'Q \{ T_2^{-1} - T_1^{-1} \}.$$

Если $T_1 > T_2$, то величина $dS(E_1, E_2) > 0$ будет положительной только при $d'Q > 0$. Таким образом, можно сказать, что поток тепла почти наверняка будет направлен от системы 1 к системе 2.

2. Если системы 1 и 2 находятся в тепловом равновесии, то полное число микроскопических состояний (термодинамический вес) составной системы $1+2$, полная энергия которой приближенно равна E , можно вычислить интегрированием выражения (2):

$$W(E) = \delta E \int \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) dE_1 = \\ = \int \exp \left\{ N_1 \varphi_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) + N_2 \varphi_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right) \right\} \varphi'_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) \varphi'_2 \left(\frac{E_2}{N_2} \right) dE_1 \delta E \\ (E_2 = E - E_1). \quad (4)$$

Так как согласно условию полная энергия $E_1 + E_2 = E = \text{const}$, экспоненциальная функция в подынтегральном выражении

ния имеет максимум при значениях E_1^* , E_2^* , которые определяются из уравнений

$$N_1\varphi_1\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + N_2\varphi_2\left(\frac{E_2}{N_2}\right) = \max,$$

или

$$\varphi'_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) = \varphi'_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right). \quad (5)$$

В соответствии с (1.46) и (1.47) мы можем разложить эту функцию вблизи максимума следующим образом:

$$\begin{aligned} \exp \left\{ N_1\varphi_1\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + N_2\varphi_2\left(\frac{E_2}{N_2}\right) \right\} &= \exp \left\{ N_1\varphi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\varphi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_1} \varphi''_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + \frac{1}{N_2} \varphi''_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) \right] (E_1 - E_1^*)^2 + \dots \right\} = \\ &= \exp \left[N_1\varphi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\varphi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) - \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2\Delta^2} + \dots \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где в соответствии с условиями (1.25)

$$\Delta^2 = - \left[\frac{1}{N_1} \varphi''_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + \frac{1}{N_2} \varphi''_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) \right]^{-1} > 0. \quad (7)$$

Если $O(N_1) = O(N_2) = O(N)$, то $\Delta^2 = O(N)$. Члены более высокого порядка в квадратных скобках пропорциональны $N^{-(m-1)}(E_1 - E_1^*)^m$ ($m > 3$), поэтому если положить $E_1 - E_1^* = -N^{1/2}\epsilon$, то они будут иметь порядок $O(N^{-(m/2)+1})\epsilon^m$. Следовательно, в пределе $N \rightarrow \infty$ мы можем пренебречь ими (за исключением члена с $m=2$). Так как

$$\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_1^*}{N_1} + \frac{E_1 - E_1^*}{N_1} = \frac{E_1^*}{N_1} + \frac{\epsilon}{N_1^{1/2}} \rightarrow \frac{E_1^*}{N_1},$$

изменением величины множителей φ'_1 , φ'_2 в (4) также можно пренебречь. Следовательно, при $N \rightarrow \infty$ выражение (4) асимптотически становится равным

$$\begin{aligned} W(E) &\approx \delta E \exp \left\{ N_1\varphi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\varphi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) \right\} \times \\ &\quad \times \int \exp \left\{ -\frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2\Delta^2} \right\} dE_1 = \\ &= \delta E \sqrt{2\pi} \Delta \exp \left\{ N_1\varphi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\varphi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\begin{aligned} S_{1+2}(E) &= k \ln W \sim k \left\{ N_1\varphi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\varphi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) \right\} = \\ &= S_1(E_1^*) + S_2(E_2^*), \end{aligned} \quad (9)$$

так как величиной $\ln \Delta = O(\ln N)$ можно пренебречь. Правая часть является суммой энтропий, если системы 1 и 2 имеют соответственно энергии E_1^* и E_2^* .

3. Подынтегральное выражение в (4) определяет вероятность того, что системы 1 и 2, находящиеся в состоянии теплового равновесия, имеют соответственно энергии E_1 и E_2 . Вероятность того, что энергия системы 1 лежит в интервале от E_1 до $E_1 + dE_1$, равна

$$P(E_1) dE_1 = C \exp \left\{ N_1 \varphi_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) + N_2 \varphi_2 \left(\frac{E-E_1}{N_2} \right) \right\} \times \\ \times \varphi'_1 \left(\frac{E_1}{N_1} \right) \varphi'_2 \left(\frac{E-E_1}{N_2} \right) dE_1, \quad (10)$$

где C — нормированная постоянная. Согласно ранее сказанному, если $O(N_1) = O(N_2) = O(N)$, то можно положить асимптотически при $N \rightarrow \infty$

$$P(E_1) dE_1 = C \exp \left[-\frac{1}{2\Delta^2} (E_1 - E_1^*)^2 \right]. \quad (11)$$

Здесь Δ определяется выражением (7). Так как

$$\varphi^* \left(\frac{E_1}{N_1} \right) = -\frac{N_1/kT^2}{\partial E_1 / \partial T} = -\frac{N_1}{kT^2 C_1} \quad (12)$$

(C_1 — удельная теплоемкость системы 1), выражение (7) можно переписать в виде

$$\Delta^2 = kT^2 \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)^{-1}. \quad (13)$$

Выражение (11) справедливо при $E_1 - E_1^*$ порядка $O(N^{1/2})$; из него видно, что $(E_1 - E_1^*)^2 = \Delta^2$. [Если $E_1 - E_1^* = O(N_1)$, то распределение уже не будет гауссовым. Однако вероятность того, что произойдет такая флуктуация, необычайно мала, и нет необходимости ее рассматривать.]

6. Показать, что система, находящаяся в контакте с термостатом и источником частиц, обладает числом частиц N и энергией E с вероятностью, определяемой соотношениями (1.73а) и (1.73б).

РЕШЕНИЕ

Пусть $\Omega(N_s, E_s)$ — плотность состояний термостата, который является одновременно и источником частиц. Обозначим через N_t и E_t полное число частиц и полную энергию составной системы, образованной из рассматриваемой системы и этого термостата. Вероятность $Pr(N, E)$ того, что рассматриваемая система нахо-

дится в микроскопическом состоянии N, E , пропорциональна термодинамическому весу состояния $N_t - N, E_t - E$ термостата — источника частиц:

$$\begin{aligned} Pr(N, E) &\sim \Omega(N_t - N, E_t - E) \delta E_t \sim \\ &\sim \exp \frac{1}{k} \{ S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t) \}. \end{aligned} \quad (1)$$

Так как термостат — источник частиц является очень большой системой, мы можем положить $N_t \gg N$ и $E_t \gg E$. Следовательно,

$$\begin{aligned} S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t) &= \\ &= -N \left(\frac{\partial S}{\partial N_t} \right)_{E_t} - E \left(\frac{\partial S}{\partial E_t} \right)_{N_t} + \frac{1}{2} \left\{ N^2 \frac{\partial^2 S}{\partial N_t^2} + 2NE \frac{\partial^2 S}{\partial N_t \partial E_t} + \right. \\ &\quad \left. + E^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E_t^2} \right\} + \dots = \frac{\mu}{T} N - \frac{E}{T} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\{ N \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) + E \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right\} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь μ и T — химический потенциал и температура термостата — источника частиц, находящегося в состоянии N_t, E_t , а Δ обозначает изменение соответствующей функции, вызванное отклонением N и E от N_t и E_t . Поскольку эти изменения имеют величину порядка $O(N/N_t)$ и $O(E/E_t)$, мы можем пренебречь ими, так как $N \ll N_t$ и $E \ll E_t$. Мы можем использовать это приближение, поскольку вероятность состояния с $N \sim N_t$ и $E \sim E_t$, во всяком случае, чрезвычайно мала. Следовательно, из (1) получаем

$$Pr(N, E) \sim \exp \left(\frac{\mu N - E}{kT} \right).$$

Нормируя, приходим к (1.7а). (Подобные же рассуждения используются и при наличии частиц нескольких сортов.)

7. Имеется более двух систем A, B, C, \dots , которые почти не зависят друг от друга. Предположим, что системы слабо взаимодействуют друг с другом, так что их можно рассматривать как составную систему $A + B + C \dots$. Показать, что статистическая сумма $Z_{A+B+\dots}$ и свободная энергия $F_{A+B+\dots}$ определяются соответственно формулами

$$Z_{A+B+\dots} = Z_A Z_B \dots, \quad F_{A+B+\dots} = F_A + F_B + \dots,$$

где Z_A, Z_B, \dots — статистические суммы отдельных систем.

РЕШЕНИЕ

Если обозначить энергию квантового состояния l системы A через $E_{A,l}$ ($l=1, 2, \dots$), то, согласно (1.71б), имеем

$$Z_A = \sum_l e^{-\beta E_{A,l}}. \quad (1)$$

Аналогично, обозначив энергию квантового состояния m системы B через $E_{B,m}$ ($m=1, 2, \dots$), получим

$$Z_B = \sum_m e^{-\beta E_{B,m}}. \quad (2)$$

Мы предположили, что эти системы находятся в контакте с термостатом при одной и той же температуре.

Поскольку подсистемы почти независимы, квантовое состояние составной системы $A + B + \dots$ определяется заданием квантовых состояний отдельных подсистем, т. е. определяется совокупностью квантовых чисел (l, m, \dots) , где l, m, \dots независимо друг от друга принимают значения $1, 2, \dots$, и энергия этого состояния приближенно равна $E_{A,l} + E_{B,m} + \dots$. Следовательно, статистическая сумма (1.71б) может быть преобразована следующим образом:

$$\begin{aligned} Z_{A+B+\dots} &= \sum_l \sum_m \dots e^{-\beta(E_{A,l} + E_{B,m} + \dots)} = \\ &= \sum_l \sum_m \dots e^{-\beta E_{A,l}} e^{-\beta E_{B,m}} \dots = \sum_l e^{-\beta E_{A,l}} \sum_m e^{-\beta E_{B,m}} \dots. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$Z_{A+B+\dots} = Z_A Z_B \dots \quad (3)$$

Согласно таблице, приведенной в § 14, свободная энергия определяется соотношением $F = -kT \ln Z$. Подставляя сюда $Z_A, Z_B, \dots, Z_{A+B+\dots}$, из соотношения (3) получаем

$$\begin{aligned} F_{A+B+\dots} &= -kT \ln Z_{A+B+\dots} = -kT \ln Z_A Z_B \dots = \\ &= -kT \ln Z_A - kT \ln Z_B \dots = F_A + F_B + \dots \end{aligned}$$

8. Применить каноническое и $T - p$ -распределения в классической статистической механике к идеальному газу, состоящему из N одноатомных молекул, и найти соответствующие термодинамические функции.

РЕШЕНИЕ

Проведем вычисления согласно § 14. Гамильтониан этой системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m},$$

где мы приняли декартову систему координат и использовали те же обозначения, что и в примере 2. Воспользуемся сначала каноническим распределением. Согласно (1.71а), статистическая сумма равна

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \mathcal{H}} dI^*, \quad dI^* = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i.$$

Поскольку гамильтониан является функцией только импульсов, интегрирование по координатам сразу же проводится и дает V^N (V — объем сосуда). Интеграл по импульсам равен произведению интегралов по каждой компоненте импульса, так как гамильтониан состоит из суммы членов, соответствующих отдельным степеням свободы. Поскольку все интегралы идентичны, полный интеграл равен возведенному в степень $3N$ интегралу для одной степени свободы, который равен

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\beta/2m)p^2} dp = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}.$$

Таким образом, получаем

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N (2\pi mkT)^{3N/2}. \quad (1)$$

Соответствующей термодинамической функцией здесь является свободная энергия Гельмгольца; она равна

$$F = -kT \ln Z = -NkT \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3} \right\}, \quad (2)$$

где использована формула Стирлинга $\ln N! \approx N \ln(N/e)$.

Далее, статистическая сумма для $T-p$ -распределения равна

$$Y(T, p, N) = \int_0^{\infty} e^{-pV/hT} Z(T, V, N) dV.$$

Подставляя сюда (1), получаем

$$Y = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi mkT)^{3N/2} \int_0^{\infty} e^{-pV/hT} V^N dV.$$

Вводя $p/kT = a$, можно вычислить этот интеграл следующим образом:

$$\int_0^{\infty} e^{-aV} V^N dV = \left(-\frac{\partial}{\partial a} \right)^N \int_0^{\infty} e^{-aV} dV = \left(-\frac{\partial}{\partial a} \right)^N a^{-1} = \frac{N!}{a^{N+1}}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} Y(T, p, N) &= \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi mkT)^{3N/2} N! \left(\frac{kT}{p}\right)^{N+1} \approx \\ &\approx \frac{1}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \left(\frac{kT}{p}\right)^N. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь в показателе степени сделано приближение $N+1 \rightarrow N$, так как $N \gg 1$. Соответствующей термодинамической функцией является свободная энергия Гиббса ¹⁾

$$G(T, p, N) = -kT \ln Y = -NkT \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\}. \quad (4)$$

Замечание. Из соотношений $p = -(\partial F / \partial V)_{T, N}$ или $V = -(\partial G / \partial p)_{T, N}$ сразу же следует, что $pV = NkT$. Можно также показать, что функции (2) и (4) удовлетворяют соотношению $G = F + pV$. Энтропию можно вычислить либо по формуле $S = -(\partial F / \partial T)_{V, N}$, либо по формуле $S = -(\partial G / \partial T)_{P, N}$; результаты совпадают друг с другом, так как $pV = NkT$ (см. пример 2):

$$\begin{aligned} S &= Nk \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\} = \\ &= Nk \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2} k e^{5/2}}{h^3} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

В соответствии с соотношением $\mu = (\partial F / \partial N)_{T, V}$ или $G = N\mu$ химический потенциал равен

$$\mu = kT \ln \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} = kT \ln \frac{p}{kT} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}. \quad (6)$$

Внутренняя энергия $U = -T^2 \partial [F/T] / \partial T = (5/2) NkT$ и теплоемкости $C_V = (3/2) Nk$, $C_p = (5/2) Nk$.

9. Предположим, что две системы I и II находятся в тепловом контакте с термостатом при температуре T , причем существует некий механизм, позволяющий системам обмениваться частицами. Получить выражение для вероятности распределения (N_1, N_{II}) частиц в системах I и II, выразив ее через статистические суммы $Z_1(N_1, T)$ и $Z_{II}(N_{II}, T)$, и вывести условия, которым удовлетворяет наиболее вероятное распределение.

¹⁾ В русской литературе эту функцию называют также термодинамическим потенциалом Гиббса или просто термодинамическим потенциалом.—*Прил. ред.*

РЕШЕНИЕ

Поскольку система I + II, состоящая из систем I, II, находится в контакте с термостатом, вероятность реализации ее микроскопических состояний определяется каноническим распределением. Вероятность того, что составная система I + II находится в состоянии, в котором система I имеет энергию, лежащую в интервале от E_1 до $E_1 + dE_1$, и число частиц, равное N_1 , в то время как у системы II энергия лежит в интервале $(E_{II}, E_{II} + dE_{II})$ и число частиц равно N_{II} , определяется суммой элементарных вероятностей (1.70) по всем возможным микроскопическим состояниям при заданных условиях:

$$\begin{aligned} f(E_1, N_1, E_{II}, N_{II}, T) dE_1 dE_{II} = \\ = \frac{1}{Z_{I+II}} e^{-\beta(E_1+E_{II})} \Omega_I(E_1, N_1) dE_1 \Omega_{II}(E_{II}, N_{II}) dE_{II} \end{aligned} \quad (1)$$

($\beta = 1/kT$). Здесь Z_{I+II} — статистическая сумма составной системы I + II, которая, как видно из (1.49), равна

$$Z_{I+II}(N, T) = \sum_{N_1=0}^N Z_I(N_1, T) Z_{II}(N - N_1, T), \quad (2)$$

где N — число частиц системы. Поскольку нас интересует только вероятность распределения частиц (N_1, N_{II}) , проинтегрируем (1) по энергиям и получим

$$f(N_1, N_{II}) = \frac{Z_I(N_1, T) Z_{II}(N - N_1, T)}{Z_{I+II}(N, T)} \quad (N_{II} = N - N_1). \quad (3)$$

Наиболее вероятное распределение (N_1^*, N_{II}^*) определяется значениями N_1 и N_{II} , которые соответствуют максимуму:

$$Z_I(N_1, T) Z_{II}(N - N_1, T) = \max. \quad (4)$$

Вводя свободную энергию Гельмгольца для соответствующих систем с помощью соотношения $F = -kT \ln Z$, получаем

$$F_I(N_1, T) + F_{II}(N - N_1, T) = \min, \quad (5)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial N_1} F_I(N_1, T) = \frac{\partial}{\partial N_{II}} F_{II}(N_{II}, T) \quad (N_1 + N_{II} = N),$$

или, используя химический потенциал $\partial F / \partial N = \mu$,

$$\mu_I(N_1, T) = \mu_{II}(N_{II}, T). \quad (6)$$

З а м е ч а н и е. Свободную энергию Гельмгольца составной системы I + II можно вычислить с помощью статистической суммы (2). Однако, если обе системы I и II достаточно велики

[такое условие необходимо, чтобы наиболее вероятное распределение (N_1^*, N_{II}^*) соответствовало значениям этих переменных в состоянии теплового равновесия], эту функцию можно аппроксимировать левой частью соотношения (5), положив $N_1 = N_1^*$. Под аддитивностью свободной энергии обычно подразумевают возможность такой аппроксимации. Ее можно обосновать тем же способом, что и в примере 5, п. 2.

10. Если частицу со спином $\frac{1}{2}$ поместить в магнитное поле H , ее энергетический уровень расщепится на два: $-\mu H$ и $+\mu H$, которым соответствуют магнитные моменты μ и $-\mu$, параллельный и антипараллельный магнитному полю (фиг. 10). Предположим, что система, состоящая из N таких частиц, находится в магнитном поле H и поддерживается при температуре T . Пользуясь каноническим распределением, определить внутреннюю энергию, энтропию, удельную теплоемкость и полный магнитный момент M системы.

РЕШЕНИЕ

Поскольку спины не зависят друг от друга, статистическая сумма Z_N всей системы равна N -й степени статистической суммы отдельного спина

$$Z_1 = e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H} = 2 \operatorname{ch} \left(\frac{\mu H}{kT} \right)$$

(см. пример 7). Следовательно,

$$Z_N = Z_1^N = \left[2 \operatorname{ch} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right]^N. \quad (1)$$

Свободная энергия Гельмгольца равна

$$F = -NkT \ln \left\{ 2 \operatorname{ch} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right\}, \quad (2)$$

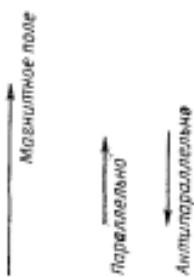
откуда получаем

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ \ln \left[2 \operatorname{ch} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right] - \frac{\mu H}{kT} \operatorname{th} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right\}, \quad (3)$$

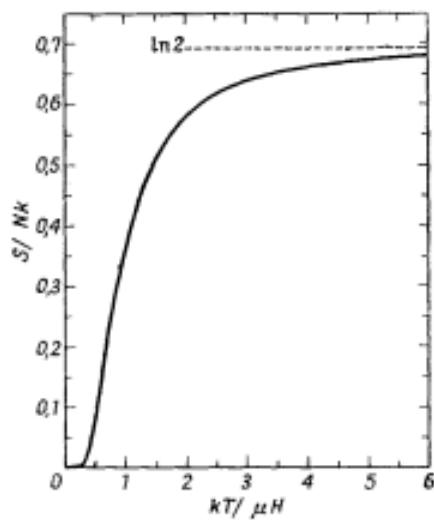
$$U = F + TS = -N\mu H \operatorname{th} \left(\frac{\mu H}{kT} \right), \quad (4)$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = N\bar{\mu} = \frac{N(\mu e^{\beta \mu H} - \mu e^{-\beta \mu H})}{(e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H})} = N\mu \operatorname{th} \left(\frac{\mu H}{kT} \right), \quad (5)$$

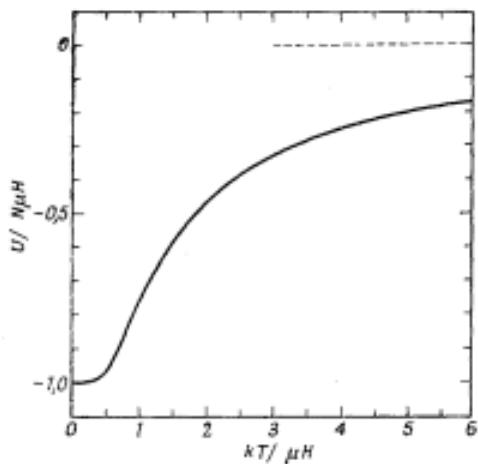
$$G = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H = \frac{Nk(\mu H/kT)^2}{\operatorname{ch}^2(\mu H/kT)}. \quad (6)$$



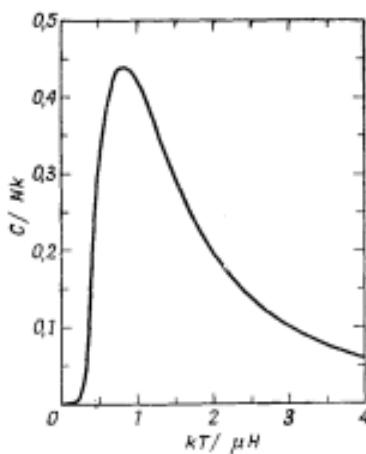
Фиг. 10



Ф и г. 11



Ф и г. 12



Ф и г. 13

(Внутреннюю энергию U легче вычислить по формуле $U = -T^2 \partial [F/T] / \partial T$. Как и следует ожидать, $U = -M\bar{H}$.)

Графики этих величин приведены на фиг. 11—13.

ОТСТУПЛЕНИЕ 3

Энтропия и вероятность. На центральном кладбище прекрасной Вены путешественники могут увидеть памятник Людвигу Больцману (1844—1906 гг.), на котором навсегда запечатлен его ценнейший дар человечеству, а именно формула

$$S = R \ln W.$$

Когда Больцман начинал свою работу, кинетическая теория газов была для того времени уже достаточно разработана такими пионерами этой науки, как Клаузус и Максвелл. Успешно были рассмотрены явления диффузии, теплопроводности, вязкости и т. д. Если считать, что все элементарные процессы носят чисто механический характер, то для приверженцев кинетической теории теплоты первый закон термодинамики, как было показано Гельмгольцем, становится просто следствием известного закона механики — закона сохранения кинетической энергии («Prinzip der lebendigen Kräfte»). Тогда Больцман задал себе вопрос: не лежит ли в основе второго закона термодинамики какой-либо чисто механический принцип?

После ряда тщательно выполненных работ по кинетической теории газов в 1872 г. Больцман сформулировал известную *H*-теорему, согласно которой функция

$$H = \int \int \int f(u, v, w) \ln f(u, v, w) du dv dw$$

никогда не возрастает при молекулярных столкновениях, так что равновесие газа может быть достигнуто только в том случае, когда эта функция принимает минимальное значение. Позднее в работе [3]¹⁾, опубликованной в 1877 г., он назвал функцию — *H* «Регулятильтätsmaß» и отождествил ее с точностью до постоянного множителя с энтропией. «Представим себе произвольную систему тел, которая испытывает произвольное изменение состояния, причем начальное и конечное состояния не обязательно должны быть равновесными. Тогда значение функции — *H* рассматриваемой системы тел будет непрерывно возрастать или, самое большое, оставаться постоянным, если изменение состояния происходит таким образом, что все тела находятся в состоянии, сколь угодно близком к тепловому равновесию (обратимое изменение состояния). Этим утверждением Больцман открыл новый путь построения статистической механики, свободный от пут традиционного метода кинетической теории и основанный на более общих и строгих принципах теории вероятности и механики.

Сам Больцман, насколько известно, никогда не писал в явном виде формулу (1.18). Эту формулу дал Планк [5] в своих знаменитых лекциях по теории теплового излучения, подчеркнув тогда, что эта формула определяет энтропию однозначно, не оставляя неопределенности в выборе аддитивной постоянной. Это удалось сделать именно Планку, который первым ввел квантовую гипотезу в 1900 г.

¹⁾ См. также [4].

11. Доказать следующее соотношение для большой статистической суммы $\Xi(T, \mu, V)$:

$$pV = kT \ln \Xi.$$

РЕШЕНИЕ

Для простоты предположим, что имеется лишь один сорт частиц. Из определения Ξ следует

$$\begin{aligned} kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \left(-\frac{\partial E_{N,i}}{\partial V} \right) \frac{\exp[-\beta(E_{N,i} - N\mu)]}{\Xi} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} Pr(N) p_N = p, \end{aligned} \quad (1)$$

где p_N — давление в системе, находящейся в состоянии (N, T, V) , и p — среднее значение p_N , усредненное по распределению вероятностей $Pr(N)$. Именно такое давление наблюдается в системе с нефиксированным числом частиц. Если объем системы V достаточно велик, то $\ln \Xi$ пропорционален V , т. е.

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \frac{\ln \Xi}{V}. \quad (2)$$

Если принять (2), то уравнение (1) доказывает требуемое соотношение. Соотношение (2) можно доказать следующим образом. Разделим весь объем V с помощью перегородок, которые могут проводить тепло и пропускать частицы, на n частей с равными объемами V/n . Полная система находится в контакте с термостатом — источником частиц с заданными μ и T . Введение перегородок не влияет на макроскопические свойства системы. Каждую часть в статистической механике можно рассматривать независимо, если предположить, что взаимодействие между системой и перегородками, а также взаимодействие между отдельными частями являются слабыми. Таким образом, когда N_1, N_2, \dots частиц распределяются по соответствующим частям системы, статистическая сумма всей системы $Z(N_1, N_2, \dots, T, V)$ будет равна произведению статистических сумм каждой части (см. пример 7):

$$Z(N_1, N_2, \dots, T, V) = Z\left(N_1, T, \frac{V}{n}\right) Z\left(N_2, T, \frac{V}{n}\right) \dots$$

Подставляя это выражение в определение (1.74в), получаем

$$\begin{aligned} \Xi(\mu, T, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \sum_{N_1+N_2+\dots=N} Z(N_1, N_2, \dots, T, V) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{N_1+N_2+\dots=N} e^{\beta(N_1+N_2+\dots)\mu} Z\left(N_1, T, \frac{V}{n}\right) Z\left(N_2, T, \frac{V}{n}\right) \dots \end{aligned}$$

Поскольку суммирование по полному числу частиц N эквивалентно независимому суммированию по числам N_1, N_2, \dots , мы получаем

$$\Xi(\mu, T, V) = \left[\Xi\left(\mu, T, \frac{V}{n}\right) \right]^n,$$

или

$$\ln \Xi(\mu, T, V) = n \ln \Xi\left(\mu, T, \frac{V}{n}\right).$$

Таким образом, мы как раз и получим соотношение (2) [действительно, если положить $1/n = a$, то $\ln \Xi(\mu, T, aV) = a \ln \Xi(\mu, T, V)$].

12. Пользуясь большим каноническим ансамблем, доказать, что функция распределения для идеального квантового газа имеет вид

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1},$$

где знак «минус» относится к статистике Бозе — Эйнштейна, а знак «плюс» — к статистике Ферми — Дирака. Получить также выражение для энтропии (1.94а) и формулу для свободной энергии Гельмгольца.

РЕШЕНИЕ

Пусть энергия частицы в квантовом состоянии τ равна ε_τ ($\tau = 1, 2, \dots$); обозначим число частиц в этом состоянии n_τ . Квантовое состояние всей системы определяется числами $\{n_\tau\} = (n_1, n_2, \dots)$. Энергия всей системы равна

$$E_n = \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} n_{\tau}. \quad (1)$$

Поскольку полное число частиц равно N , имеем

$$N = \sum_{\tau} n_{\tau}. \quad (2)$$

Следовательно, статистическая сумма Z_N равна

$$Z_N = \sum_{\{n_{\tau}\}} e^{-\beta \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} n_{\tau}}, \quad (3)$$

где суммирование проводится с учетом условий (2).

Согласно (1.74в), статистическая сумма большого ансамбля равна

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \sum_{\{n_{\tau}\}} e^{-\beta \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} n_{\tau}} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{\tau}\}} e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \varepsilon_{\tau}) n_{\tau}}.$$

Поскольку в последнем выражении проводится суммирование по N , мы можем освободиться от условия (2) и просуммировать по каждому n_{τ} независимо:

$$\Xi = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta \sum_{\tau} (\mu - \varepsilon_{\tau}) n_{\tau}} = \prod_{\tau} \sum_{n_{\tau}} e^{\beta (\mu - \varepsilon_{\tau}) n_{\tau}}. \quad (4)$$

При выполнении суммирования необходимо учитывать тип статистики.

В случае статистики Бозе — Эйнштейна n_{τ} может принимать все целые положительные значения, включая нуль ($n=0, 1, 2, \dots$), так что получаем

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})n} = (1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})})^{-1},$$

где необходимо потребовать, чтобы $\mu < \varepsilon_{\tau}$ для всех τ .

В случае статистики Ферми — Дирака n_{τ} принимает только значения 0 или 1, так что

$$\sum_n e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})n} = 1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})}.$$

Относя знаки «минус» и «плюс» соответственно к статистике Бозе и Ферми, оба полученных результата мы можем записать в виде

$$\sum_n e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})n} = \{1 \mp e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})}\}^{\mp 1}. \quad (5)$$

Следовательно,

$$\Xi = \prod_{\tau} \{1 \mp e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})}\}^{\mp 1}. \quad (6)$$

Вероятность того, что n_{τ} частиц занимают одиночественное квантовое состояние τ , определяется путем суммирования выражения (1.73б) по всем квантовым состояниям $\{n_{\sigma}\}$ с одинаковыми n_{τ} :

$$Pr(n_{\tau}) = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})n_{\tau}} \prod'_{\sigma \neq \tau} \sum_{n_{\sigma}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\sigma})n_{\sigma}}}{\Xi};$$

здесь символ Π' в числителе обозначает произведение по всем переменным σ , за исключением τ . Подставляя сюда выражение (4), получаем более простое соотношение

$$Pr(n_{\tau}) = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})n_{\tau}}}{\sum e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\tau})n_{\tau}}}. \quad (7)$$

Следовательно, среднее число частиц \bar{n}_τ в состоянии τ равно

$$\bar{n}_\tau = \sum_{n_\tau=0}^{\infty} n_\tau Pr(n_\tau) = \frac{\sum n_\tau e^{\beta(\mu - e_\tau)n_\tau}}{\sum e^{\beta(\mu - e_\tau)n_\tau}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum e^{\beta(\mu - e_\tau)n_\tau}. \quad (8)$$

Заменяя сумму согласно (5), получаем

$$\bar{n}_\tau = \mp \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \{1 \mp e^{\beta(\mu - e_\tau)}\} = \frac{e^{\beta(\mu - e_\tau)}}{1 \mp e^{\beta(\mu - e_\tau)}} = \frac{1}{e^{\beta(e_\tau - \mu)} \mp 1}. \quad (9)$$

Чтобы найти термодинамические функции, удобно воспользоваться соотношением $J = -kT \ln \Xi$, приведенным в § 14 (см. пример 11). Из (6) получаем

$$J = -pV = -kT \ln \Xi = \pm kT \sum \ln \{1 \mp e^{\beta(\mu - e_\tau)}\} = \quad (10a)$$

$$= \mp kT \sum \ln (1 \pm \bar{n}_\tau), \quad (10b)$$

где было использовано соотношение

$$1 \pm \bar{n}_\tau = (1 \mp e^{\beta(\mu - e_\tau)})^{-1}. \quad (11)$$

Из термодинамического соотношения

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu$$

следует

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = \mp k \sum \ln \{1 \mp e^{\beta(\mu - e_\tau)}\} - \frac{1}{T} \sum \frac{\mu - e_\tau}{e^{\beta(e_\tau - \mu)} \mp 1} = (12a)$$

$$= \frac{-J - N\mu + E}{T}. \quad (12b)$$

При выводе (12б) были использованы соотношения

$$N = \sum \frac{1}{e^{\beta(e_\tau - \mu)} \mp 1}, \quad E = \sum \frac{e_\tau}{e^{\beta(e_\tau - \mu)} \mp 1}. \quad (13)$$

Соотношение (12б) является вполне очевидным (действительно, $TS = pV - G + E$). С другой стороны, из (11) и (9) получаем

$$\frac{\bar{n}_\tau}{1 \pm \bar{n}_\tau} = e^{\beta(\mu - e_\tau)}, \text{ или } \ln \left\{ \frac{\bar{n}_\tau}{1 \pm \bar{n}_\tau} \right\} = \beta(\mu - e_\tau). \quad (14)$$

С помощью (11) и (14) соотношение (12а) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} S &= \pm k \sum \ln (1 \pm \bar{n}_\tau) - k \sum \bar{n}_\tau \ln \frac{\bar{n}_\tau}{1 \pm \bar{n}_\tau} = \\ &= k \sum [-\bar{n}_\tau \ln \bar{n}_\tau \pm (1 \pm \bar{n}_\tau) \ln (1 \pm \bar{n}_\tau)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Поскольку $J = -pV = F - G = F - \mu N$, свободная энергия Гельмгольца как функция переменных N, V, T определяется следующим образом:

$$F = J + N\mu = N\mu \pm kT \sum \ln(1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}), \quad (16)$$

$$N = \sum \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \mp 1}.$$

ЗАДАЧИ

[A]

1. Объяснить закон Дальтона для смеси идеальных газов на основе элементарной кинетической теории газов.

2. Пусть в идеальном газе имеется некоторый элемент поверхности. Предположив, что благодаря проникновению молекул газа через этот элемент поверхности происходит перенос импульса, найти формулу для определения давления, которое оказывают обе стороны поверхности друг на друга (метод Лоренца). Предполагать, что молекулы газа имеют максвелловское распределение по скоростям.

3. Разреженный газ находится в сосуде объемом V при давлении p . Предполагая, что молекулы газа имеют максвелловское распределение по скоростям, вычислить скорость истечения газа в вакуум из небольшого (площадью A) отверстия в сосуде.

Приняв стенку с отверстием за плоскость $y = z$, найти распределение молекул газа, вылетающих из отверстия, по скоростям в x -направлении.

4. Имеется печь, содержащая газ при высокой температуре. Через маленько окно в печи с помощью спектрометра наблюдают спектральные линии молекул газа. Наблюдаемые спектральные линии уширены (допплеровское уширение). Показать, что соотношение между интенсивностью спектральной линии I и длиной волны λ имеет следующий вид:

$$I(\lambda) \sim \exp \left\{ -\frac{mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 kT} \right\}.$$

Здесь T — температура печи, c — скорость света, m — масса молекулы и λ_0 — длина волны спектральной линии покоящейся молекулы.