

### § 31. Свободная энергия в распределении Гиббса

Согласно формуле (7,9) энтропия тела может быть вычислена как среднее значение логарифма его функции распределения:

$$S = - \langle \ln \omega_n \rangle.$$

Подставив сюда распределение Гиббса (28,3), получим

$$S = - \ln A + \frac{\bar{E}}{T},$$

откуда  $\ln A = (\bar{E} - TS)/T$ . Но средняя энергия  $\bar{E}$  есть как раз то, что понимается под энергией в термодинамике, поэтому  $\bar{E} - TS = F$  и  $\ln A = F/T$ , т. е. нормировочная постоянная распределения непосредственно связана со свободной энергией тела.

Таким образом, распределение Гиббса можно написать в виде

$$\omega_n = \exp\left(\frac{F - E_n}{T}\right), \quad (31,1)$$

в котором оно наиболее часто и применяется. Тем же способом получим в классическом случае с помощью (7,12) выражение

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F - E(p, q)}{T}\right]. \quad (31,2)$$

Условие нормировки для распределения (31,1) гласит:

$$\sum_n \omega_n = e^{F/T} \sum_n e^{-E_n/T} = 1,$$

или

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T}. \quad (31,3)$$

Эта формула является основой для термодинамических применений распределения Гиббса. Она дает в принципе возможность вычислить термодинамические функции любого тела, если известен его энергетический спектр.

Стоящую в (31,3) под знаком логарифма сумму обычно называют *статистической суммой*. Она представляет собой не что иное, как след оператора  $\exp(-\hat{H}/T)$ , где  $\hat{H}$  — гамильтониан данного тела<sup>1)</sup>:

$$Z \equiv \sum_n e^{-E_n/T} = \text{Sp}(e^{-\hat{H}/T}). \quad (31,4)$$

Такая форма записи обладает тем преимуществом, что для вычисления следа можно пользоваться любой полной системой волновых функций.

<sup>1)</sup> В соответствии с общими правилами под  $\exp(-\hat{H}/T)$  понимается оператор, собственные функции которого совпадают с собственными функциями оператора  $\hat{H}$ , а собственные значения равны  $\exp(-E_n/T)$ .

Аналогичная формула в классической статистике получается из условия нормировки для распределения (31,2). Предварительно, однако, необходимо учесть следующее обстоятельство, которое было несущественно до тех пор, пока мы интересовались функцией распределения как таковой и не связывали нормировочный коэффициент с определенной количественной характеристикой тела—его свободной энергией. Если, например, поменять местами два одинаковых атома, то после такой перестановки микросостояние тела будет изображаться другой фазовой точкой, получающейся из первоначальной заменой координат и импульсов одного атома координатами и импульсами другого. С другой стороны, ввиду одинаковости переставляемых атомов оба состояния тела физически тождественны. Таким образом, одному и тому же физическому микросостоянию тела в фазовом пространстве соответствует целый ряд точек. Между тем при интегрировании распределения (31,2) каждое состояние должно, разумеется, учитываться лишь однократно<sup>1)</sup>. Другими словами, мы должны интегрировать лишь по тем областям фазового пространства, которые соответствуют физически различным состояниям тела; мы будем отмечать это обстоятельство штрихом у знака интеграла.

Таким образом, получим формулу

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p, q)/T} d\Gamma; \quad (31,5)$$

здесь и везде в аналогичных случаях ниже посредством  $d\Gamma$  обозначается элемент объема фазового пространства, деленный на  $(2\pi\hbar)^s$ :

$$d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (31,6)$$

Таким образом, статистическая сумма квантовой формулы (31,3) заменяется *статистическим интегралом*. Как уже указывалось в § 29, классическая энергия  $E(p, q)$  всегда может быть представлена в виде суммы кинетической  $K(p)$  и потенциальной  $U(q)$  энергий. Кинетическая энергия есть квадратичная функция импульсов, и интегрирование по ним может быть произведено в общем виде. Поэтому задача о вычислении статистического

<sup>1)</sup> Это обстоятельство становится в особенности очевидным, если рассматривать классический статистический интеграл как предел квантовой статистической суммы. В последней суммирование производится по всем различным квантовым состояниям, и никакого вопроса вообще не возникает (напомним, что в силу квантовомеханического принципа симметрии волновых функций квантовое состояние вообще не меняется от перестановок одинаковых частиц).

С чисто классической точки зрения необходимость такого понимания статистического интегрирования связана с тем, что в противном случае нарушилась бы мультипликативность статистического веса, а с ним и аддитивность энтропии и других термодинамических величин.

интеграла в действительности сводится к задаче об интегрировании функции  $\exp[-U(q)/T]$  по координатам.

При фактическом вычислении статистического интеграла обычно бывает удобным расширить область интегрирования, вводя при этом соответствующий поправочный множитель. Пусть, например, речь идет о газе, состоящем из  $N$  одинаковых атомов. Тогда можно производить интегрирование по координатам каждого атома независимо, распространив интегрирование по всему занимаемому газом объему; результат, однако, надо будет разделить на число возможных перестановок  $N$  атомов, т. е. на  $N!$  Другими словами, интеграл  $\int'$  можно заменить делением на  $N!$  интегралом по всему фазовому пространству:

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \quad (31,7)$$

Аналогичным образом удобно расширить область интегрирования для газа, состоящего из  $N$  одинаковых молекул: по координатам молекул как целых (по координатам их центров инерции) интегрируем независимо по всему объему, а по внутримолекулярным координатам атомов — в каждой молекуле по ее собственному «объему» (т. е. по небольшой области, в которой могут еще с заметной вероятностью находиться составляющие молекулу атомы); после этого интеграл снова должен быть поделен на  $N!$

### Задачи

1. Потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть однородная функция  $n$ -го порядка от их координат. Воспользовавшись соображениями подобия, определить, какой вид должна иметь свободная энергия такого тела в классической статистике.

Решение. В статистическом интеграле

$$Z = \int' e^{-\frac{K(p) + U(q)}{T}} d\Gamma$$

заменяем все  $q$  на  $\lambda q$  и все  $p$  на  $\lambda^{n/2} p$  (где  $\lambda$  — произвольная постоянная). Если одновременно заменить  $T$  на  $\lambda^n T$ , то подынтегральное выражение останется неизменным. Изменяются, однако, пределы интегрирования по координатам — линейные размеры области интегрирования изменятся в  $1/\lambda$  раз, что сводится к подобному изменению объема в  $\lambda^{-3}$  раз; для того чтобы оставить пределы интегрирования неизменными, надо, следовательно, одновременно заменить  $V$  на  $\lambda^3 V$ . После всех этих замен интеграл умножится еще на  $\lambda^{3N(1+n/2)}$  от преобразования переменных в  $d\Gamma$  ( $s=3N$  координат и столько же импульсов;  $N$  — число частиц в теле). Таким образом, мы приходим к выводу, что при замене

$$V \rightarrow \lambda^3 V, \quad T \rightarrow \lambda^n T$$

статистический интеграл

$$Z \rightarrow \lambda^{3N \left(1 + \frac{n}{2}\right)} Z.$$

Наиболее общий вид функции  $Z(V, T)$ , обладающей этим свойством, есть

$$Z = T^{3N} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) f \left( VT^{-\frac{3}{n}} \right),$$

где  $f$  — произвольная функция одной переменной.

Отсюда находим для свободной энергии выражение вида

$$F = -3 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) NT \ln T + NT \Phi \left( \frac{VT^{-\frac{3}{n}}}{N} \right), \quad (1)$$

в которое входит всего одна неизвестная функция от одной переменной (число  $N$  введено во второй член в (1) таким образом, чтобы  $F$  обладало должным свойством аддитивности).

2. Вывести теорему вириала для макроскопического тела, у которого потенциальная энергия взаимодействия частиц есть однородная функция  $n$ -го порядка от их координат.

Решение. Следуя методу вывода теоремы вириала в механике (см. I, § 10), вычисляем производную по времени от суммы  $\sum \mathbf{r} \mathbf{p}$ , где  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{p}$  — радиус-векторы и импульсы частиц тела. Имея в виду, что  $\mathbf{r} = \partial K(\rho) / \partial \mathbf{p}$  и что  $K(\rho)$  есть однородная функция второго порядка от импульсов, находим

$$\frac{d}{dt} \sum \mathbf{r} \mathbf{p} = \sum \mathbf{p} \frac{\partial K(\rho)}{\partial \mathbf{p}} + \sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}} = 2K(\rho) + \sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}}.$$

Частицы тела совершают движение в конечной области пространства со скоростями, не обращающимися в бесконечность. Поэтому величина  $\sum \mathbf{r} \mathbf{p}$  ограничена, и среднее значение ее производной по времени обращается в нуль, так что

$$2K + \langle \sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}} \rangle = 0$$

(где  $K = \langle K(\rho) \rangle$ ). Производные  $\dot{\mathbf{p}}$  определяются силами, действующими на частицы тела. При суммировании по всем частицам надо учесть наряду с силами взаимодействия этих частиц друг с другом также и силы, действующие на тело (по его поверхности) со стороны окружающих тел:

$$\langle \sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}} \rangle = - \langle \sum \mathbf{r} \frac{\partial U(q)}{\partial \mathbf{r}} \rangle - P \oint \mathbf{r} d\mathbf{f} = -nU - 3PV$$

(интеграл по поверхности преобразуем в интеграл по объему и замечаем, что  $\text{div } \mathbf{r} = 3$ ). Таким образом, получим  $2K - nU - 3PV = 0$  или, вводя полную энергию  $E = U + K$ ,

$$(n+2)K = nE + 3PV. \quad (2)$$

Это и есть искомая теорема. Она справедлива не только в классической, но и в квантовой теории. В классическом случае средняя кинетическая энергия  $K = 3NT/2$  и соотношение (2) дает

$$E + \frac{3}{n} PV = 3 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) NT. \quad (3)$$

Эту формулу можно было бы вывести и из выражения (1) для свободной энергии, полученного в задаче 1.

В случае взаимодействия частиц по закону Кулона ( $n = -1$ ) имеем из (2)

$$K = -E + 3PV.$$

Это соотношение является предельным случаем релятивистского соотношения

$$E - 3PV = \sum mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

в котором энергия  $E$  включает в себя также и энергию покоя частиц тела (см. II, § 35).