§ 36. Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса

Распределение Гиббса играет основную роль во всей статистике, поэтому изложим здесь еще один способ его обоснования. Это распределение было по существу выведено нами еще в §§ 4 и 6 непосредственно из теоремы Лиувилля. Мы видели, что применение теоремы Лиувилля (вместе с соображениями о мультипликативности функций распределения подсистем) позволяет сделать заключение о том, что логарифм функции распределения подсистемы должен быть линейной функцией ее энергии:

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n, \tag{36,1}$$

причем коэффициенты β одинаковы для всех подсистем данной замкнутой системы (см. (6,4), а в классическом случае—аналогичное соотношение (4,5)). Отсюда

$$w_n = \exp(\alpha + \beta E_n);$$

если ввести формальным образом обозначения $\beta = -1/T$, $\alpha = F/T$, то это выражение совпадает по форме с распределением Гиббса (31,1). Остается показать, что из самого распределения Гиббса, т. е. чисто статистическим образом, можно вывести основные термодинамические соотношения.

Мы уже видели, что величина β, а потому и T, должна быть одинаковой для всех частей находящейся в равновесии системы. Далее, очевидно, что должно быть $\beta < 0$, т. е. $T > 0$; в противном случае нормировочная сумма Σw_n неизбежно разойдется (поскольку благодаря наличию кинетической энергии частиц энергия E_n может принимать сколь угодно большие значения). Все эти свойства совпадают с основными свойствами термодинамической температуры.

Для вывода же количественного соотношения исходим из условия нормировки

$$\sum_n e^{\frac{F-E_n}{T}} = 1.$$

Продифференцируем это равенство, рассматривая его левую сторону как функцию T и некоторых величин λ_1, λ_2, ..., характеризующих внешние условия, в которых находится рассматриваемое тело; эти величины могут, например, определять форму и размеры занимаемого телом объема. Уровни энергии E_n зависят от значений λ_1, λ_2, ... как от параметров.

Производя дифференцирование, пишем:

$$\sum_n \frac{w_n}{T}\left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F-E_n}{T} dT\right] = 0$$

(для краткости рассматриваем здесь всего один внешний параметр λ). Отсюда

$$dF\sum_n w_n = d\lambda\sum_n w_n\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}+\frac{dT}{T}\left(F-\sum_n w_n E_n\right).$$

В левой стороне равенства $\sum w_n = 1$, а в правой

$$\sum_n w_n E_n = \bar{E},\quad \sum_n w_n\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\overline{\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}}.$$

Учитывая также, что $F-\bar{E}=-TS$ и что[1])

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}}=\overline{\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}},\tag{36,2}$$

получаем окончательно

$$dF=-S\,dT+\overline{\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}}\,d\lambda.$$

Это и есть общий вид дифференциала свободной энергии.

Таким же образом может быть получено и распределение Гиббса с переменным числом частиц. Если рассматривать число частиц как динамическую переменную, то ясно, что оно тоже будет (для замкнутой системы) «интегралом движения» и к тому же аддитивным. Поэтому надо будет писать:

$$\ln w_{nN}=\alpha+\beta E_n+\gamma N,\tag{36,3}$$

где γ, как и β, должно быть одинаковым для всех частей равновесной системы. Положив

$$\alpha=\frac{\Omega}{T},\quad \beta=-\frac{1}{T},\quad \gamma=\frac{\mu}{T},$$

получим распределение вида (35,2), после чего тем же способом, как и выше, можно получить выражение для дифференциала потенциала Ω.

---

[1]) Если гамильтониан $\hat{H}$ (а с ним и его собственные значения E_n) зависит от некоторого параметра λ, то

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\left(\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\right)_{nn}$$

(см. III, (11,16)), откуда после статистического усреднения получается формула (36,2).