

Согласно основному термодинамическому равенству (13.3)

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Подставляя дифференциал внутренней энергии в (13.16), получаем:

$$d\Gamma = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (13.17)$$

Таким образом, большой термодинамический потенциал Гиббса есть характеристическая функция в переменных T , V и μ . Очевидным образом из (13.17) вытекают соотношения:

$$S = -\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_{V, \mu}; \quad P = -\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V}\right)_{T, \mu}; \quad N = -\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (13.18)$$

В заключение найдем связь между изменениями основных интенсивных характеристик системы T , P и μ в равновесном процессе. Это соотношение потребуется в дальнейшем. Используя (13.14) вместо (13.13), запишем:

$$U = \sum_i \mu_i N_i + ST - PV.$$

Отсюда

$$dU = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i + SdT + TdS - VdP - PdV.$$

Исключая из этого равенства TdS с помощью (13.2), получаем уравнение

$$\sum_i N_i d\mu_i + SdT - VdP = 0. \quad (13.19)$$

§ 14. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КАНОНИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

14.1. Термодинамические величины как средние по каноническому распределению

Уже говорилось, что в статистической физике макроскопические величины рассматриваются как средние по внутреннему микроскопическому движению. Каноническое распределение описывает системы с постоянной температурой и внешними параметрами. Для таких объектов справедливо правило: *все внутренние термодинамические параметры системы являются средними значениями соответствующих физических величин по ансамблю с каноническим распределением вероятностей.*

Члены ансамбля представляют собой исследуемую макроскопическую систему в различных возможных для нее состояниях. Если с i -м состоянием сопряжено значение L_i физической величины L , то среднее значение \bar{L} согласно (5.4) будет равно

$$\bar{L} = \sum_i W_i L_i,$$

где W_i — вероятность осуществления i -го состояния. Суммирование производится по всем возможным квантовым состояниям системы. Так как все квантовые состояния с одной и той же энергией равновероятны, то, согласно каноническому распределению (7.16), вероят-

ность W_i нахождения системы в i -м состоянии пропорциональна множителю $e^{-E_i/kT}$. (Мы заменили обозначение энергии системы. Вместо ε будем везде писать E .) Поскольку

$$W_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (14.1)$$

постольку

$$\bar{L} = \frac{\sum_i L_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \quad (14.2)$$

Сумма в знаменателе вводится из соображений нормировки распределения (14.1). Она называется статистической суммой по состояниям системы и совпадает с ранее введенной статистической суммой Z [см. (7.6)].

Для величин, являющихся функциями от энергии системы, вычисление производится по формуле

$$\overline{L(E)} = \sum_E L(E) W(E).$$

Значения вероятностей $W(E)$ определяются каноническим распределением (7.16). Отсюда

$$\overline{L(E)} = \frac{\sum_E L(E) \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}. \quad (14.3)$$

Суммирование в (14.3) производится по всем разрешенным для системы значениям энергии.

Аналогичным образом в классической статистике для вычисления средних используется каноническое распределение (7.20). На основании формулы (5.6) для среднего значения некоторой функции от обобщенных координат и обобщенных импульсов имеем:

$$\overline{L(q, p)} = \frac{\int L(q, p) e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} dq dp}{\int e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} dq dp}. \quad (14.4)$$

Интегрирование производится по всему интервалу изменения переменных q и p . Если величина L непосредственно зависит от энергии системы, то

$$\overline{L(E)} = \int L(E) dW(E).$$

Подставляя сюда выражение для $dW(E)$ из формулы классического канонического распределения (7.18), получаем:

$$\overline{L(E)} = \frac{\int L(E) e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}. \quad (14.5)$$

С помощью всех указанных формул можно вычислить среднее значение любой конкретной величины. Нами уже рассматривалось выражение (8.1) для внутренней энергии квантовой системы. Соответственно для классической системы выполняется соотношение

$$U = \overline{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}. \quad (14.6)$$

Благодаря наличию различных связей между термодинамическими величинами (см. § 12, 13), для приложений достаточно найти одну-две термодинамические функции системы. Через эти функции с помощью общих методов термодинамики могут быть рассчитаны все другие характеристики. Помимо выражений для внутренней энергии запишем еще формулу для вычисления энтропии.

Напомним, что согласно формуле Больцмана [см. (6.10)] энтропия системы в некотором макроскопическом состоянии определяется логарифмом числа микросостояний, его реализующих. Внешние параметры и температура считаются фиксированными, а энергия может принимать различные значения. Вместе с энергией будет изменяться энтропия. Поэтому в этих условиях энтропия будет вычисляться по формуле (14.3):

$$S = k \overline{\ln \Omega(E)} = k \frac{\sum_E \ln \Omega(E) \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}}. \quad (14.7)$$

Учитывая остроту пика канонического распределения, замечаем, что $\overline{E} \approx E_{н.в.}$, а $S \approx S(\overline{E})$. Таким образом,

$$S \approx k \ln \Omega(\overline{E}) = k \ln \Omega(U). \quad (14.8)$$

Для макроскопических систем это приближенное выражение удовлетворяется с точностью, превышающей любую практическую потребность.

Сказанное выше исчерпывает в принципе вопрос о расчете термодинамических величин с помощью статистического метода. Остается напомнить, что приравнивание каких-либо характеристик физической

системы их средним значениям имеет смысл только в том случае, если отклонения от средних пренебрежимо малы. Это всегда имеет место для систем, состоящих из большого числа частиц.

14.2. Пример статистического расчета: внутренняя энергия идеального газа

Возьмем в качестве примера термодинамической системы идеальный газ. Согласно (3.12) и (4.8)

$$\Delta\Omega(E) = bE^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E,$$

где

$$b = \frac{3N}{2} D_N V^N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Для облегчения расчетов суммирование заменим интегрированием, а верхний и нижний пределы положим равными нулю и бесконечности:

$$\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} = b \int_0^{\infty} E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}} dE = b \left(\frac{3N}{2} - 1\right)! (kT)^{\frac{3N}{2}};$$

$$\sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} = b \int_0^{\infty} E^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE = b \left(\frac{3N}{2}\right)! (kT)^{\frac{3N}{2}+1}.$$

(Интегралы вычислены с помощью формулы (П. 4).) Теперь для среднего значения энергии получаем:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT \quad (14.9)$$

В итоге получили важную формулу для молекулярно-кинетической теории газа:

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (14.10)$$

Как следствие из (14.10) вытекают значения для средней энергии молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

и средней энергии ε' , приходящейся на одну степень свободы ее движения:

$$\varepsilon' = \frac{1}{2} kT. \quad (14.11)$$

Вычислим еще наиболее вероятное значение энергии системы.

Вероятность того, что газ попадает в состояние с энергией от E до $E + \Delta E$, пропорциональна произведению

$$\Delta W(E) \sim E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}} \Delta E.$$

Если допустить, что энергия пробегает непрерывный ряд значений, то плотность вероятности для энергии без учета нормировки равна

$$f(E) = E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Для нахождения $E_{н.в}$ требуется определить максимум этой функции. Вычисляя производную $\frac{df}{dE}$ и полагая ее равной нулю, получаем:

$$E_{н.в} = \frac{3}{2} NkT \left(1 - \frac{2}{3N} \right).$$

Таким образом, равенство $\bar{E} = E_{н.в}$ выполняется с точностью до членов порядка $\frac{1}{N}$. Так же мала погрешность приближенной формулы (14.8).

14.3. Некоторые статистические выражения для термодинамических величин

На основе статистического метода получим некоторые часто применяемые соотношения, в которых термодинамические величины выражаются через статистическую сумму и ее производные.

Обратим вначале внимание на тождество

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{kT^2} \frac{1}{Z} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}},$$

где через Z обозначена статистическая сумма. (Тождество проверяется прямым дифференцированием суммы (7.6).) Используя тождество, придадим формуле (8.1) для энергии системы более компактный вид:

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (14.12)$$

Чтобы выразить энтропию через статистическую сумму, воспользуемся соотношением (14.8). С помощью формул (7.7) и (7.9) найдем приближенное значение $\Omega(U)$:

$$\Omega(U) \approx Z e^{\frac{U}{kT}}.$$

Тогда¹

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z. \quad (14.13)$$

Формулы (14.12) и (14.13) позволяют найти внутреннюю энергию и энтропию, если удастся вычислить статистическую сумму (7.6). Следует заметить, что величина Z является функцией от температуры и внешних параметров системы λ (зависимость от λ не выражена явно, однако следует помнить, что от внешних параметров зависят как уровни энергии, по которым ведется суммирование, так и кратность их вырождения $\Omega(E)$).

Согласно термодинамическим соотношениям (12.3) и (12.7), находим выражение для свободной энергии:

$$F = -kT \ln Z \quad (14.14)$$

¹ Несмотря на нестрогость вывода, результат совершенно правильный. Погрешности вывода соответствуют отбрасыванию в (14.13) членов порядка $\frac{\ln N}{N}$, которыми допустимо пренебречь.

и для обобщенной силы, сопряженной параметру λ :

$$\Lambda = kT \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z. \quad (14.15)$$

Найдем также полный дифференциал энтропии, учитывая зависимость статистической суммы Z от T и λ :

$$dS = -\frac{1}{T^2} U dT + \frac{1}{T} dU + k \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) dT + k \frac{\partial}{\partial \lambda} (\ln Z) d\lambda.$$

Используя ранее найденные выражения (14.12) и (14.15), получаем:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{\Lambda}{T} d\lambda.$$

Но это не что иное, как основное термодинамическое равенство (10.13), и получено оно на основе статистического метода.

С помощью соотношений (14.12) и (14.13) и соответствующих формул термодинамики любой внутренний параметр выражается через статистическую сумму и ее производные. Точное или хотя бы приближенное нахождение суммы по состояниям есть основной этап статистического исследования макроскопической системы. К сожалению, в настоящее время математические расчеты могут быть проведены до конца только для небольшого числа достаточно простых физических систем. В § 16 и 18 эта работа будет выполнена для идеального и неидеального газов.

14.4*. Расчет энергии колебаний кристаллической решетки

В качестве второго примера вычисления термодинамических величин с помощью канонического распределения произведем расчет энергии колебаний кристаллической решетки.

Выведенные ранее на основе канонического распределения формулы для макроскопических величин характерны тем, что использовалось распределение вероятностей для различных микросостояний термодинамической системы, состоящей из большого числа частиц. Существует разновидность метода статистического расчета, при которой усреднение производится по состояниям отдельных малых квазинезависимых подсистем, входящих в замкнутую макросистему. Этот способ удобен, если подсистемы совершенно одинаковы и находятся в одинаковых условиях.

В качестве подобных подсистем часто рассматриваются отдельные частицы. В этом случае каноническое распределение относится к статистическому ансамблю, члены которого представляют квазинезависимую подсистему (в частности, одну микрочастицу или даже степень свободы ее движения) во всех доступных для нее состояниях. Ансамбль рассматривается в фазовом пространстве с числом измерений, равным числу степеней свободы подсистемы. Такой метод позволяет легко найти внутреннюю энергию всей термодинамической системы.

Вследствие слабого взаимодействия внутренняя энергия всей макроскопической системы равна сумме энергий подсистем:

$$E = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}.$$

Усредняя это равенство по каноническому распределению и учитывая одинаковость и равноправность подсистем, получаем:

$$E = N\bar{\varepsilon}.$$

Далее применяются формулы для среднего, и расчеты формально не отличаются от ранее приведенных.

Найдем энергию колебаний кристаллической решетки. В простейшей модели твердого тела допускают, что все атомы одинаковы, что каждый из них может участвовать в трех независимых колебательных движениях (вдоль трех осей координат) и что все колебания являются гармоническими и имеют одну и ту же частоту. Отсюда видно, что при таком подходе реальная кристаллическая решетка заменяется совокупностью $3N$ гармонических осцилляторов.

Согласно квантовой механике энергия осциллятора принимает дискретный ряд значений:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right); \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Все энергетические уровни осциллятора не вырождены, так что $\Omega(\varepsilon)=1$. Энергия нулевых колебаний не входит в состав энергии хаотического теплового движения, поэтому далее в расчете будем использовать значения энергии, отсчитанные от нулевого уровня:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega n.$$

Средняя энергия одного осциллятора равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega n e^{-\frac{\hbar\omega n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{kT}}}.$$

Введем обозначение $\beta = \frac{\hbar\omega}{kT}$. Это позволяет записать формулу для $\bar{\varepsilon}$ в виде, более удобном для дальнейшего расчета:

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}}.$$

Заметим, что

$$\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} = -\frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} (-n).$$

Это позволяет записать компактную формулу:

$$\bar{\varepsilon} = -\hbar\omega \frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}.$$

Стоящая под знаком логарифма сумма по состояниям представляет собой сумму членов бесконечной убывающей геометрической прогрессии с начальным членом 1 и знаменателем $e^{-\beta}$. Таким образом,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta}}$$

и

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega \frac{d}{d\beta} \ln (1 - e^{-\beta}).$$

Выполняя дифференцирование по β , получим:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta} - 1}$$

или

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Тогда энергия колебаний решетки оказывается равной

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (14.16)$$

При высоких температурах $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$. Используя приближенное выражение

$$e^x \approx 1 + x; \quad |x| \ll 1,$$

получаем:

$$U \approx 3NkT.$$

Напротив, при $T \rightarrow 0$ отношение $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$. Если экспонента в знаменателе (14.16) становится большой, то единицей можно пренебречь:

$$U \approx 3N\hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Как показано в задаче 3.4,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

При высоких температурах

$$C_V = 3Nk,$$

а при низких температурах

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

По мере приближения температуры к абсолютному нулю теплоемкость тела стремится к нулю, как это требует третье начало термодинамики. Однако рассмотренная простейшая теория колебаний решетки не способна объяснить экспериментальный результат: $C_V \sim T^3$ при $T \rightarrow 0$. При достаточно больших температурах теория приводит к практически постоянной, не зависящей от температуры теплоемкости. Это подтверждается опытными данными.

§ 15*. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА ДЛЯ СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

15.1*. Вывод распределения

Каноническое распределение Гиббса (см. § 7) обобщается на системы с переменным числом частиц. Предположим, что исследуемая система и термостат находятся не только в тепловом, но еще и в диффузионном контакте, т. е. обмениваются не только энергией, но и частицами. Оба вида взаимодействия происходят одновременно и имеют неупорядоченный, хаотический характер. Весь комплекс в целом считается замкнутым и находящимся в состоянии термодинамического равновесия. Внешние параметры системы постоянны, температура термостата не меняется, сохраняется полное число частиц N и суммарная энергия комплекса E .

Основные этапы вывода, выполняемого в § 7.1, повторяются. Вследствие слабости взаимодействия между частями энергии всей сложной системы равна сумме энергий подсистем. С той же точностью сумма числа частиц в системе и термостате равна N . Допустим еще, что в условиях термодинамического равновесия вероятность состояния системы полностью определяется заданием энергии ε и числа частиц n . Состояния при одних и тех же значениях ε и n считаются равновероятными. Система и термостат квазинезависимы по отношению друг к другу.

Требуется определить вероятность $W(\varepsilon, n)$ того, что система обладает энергией ε и числом частиц n . Применяя закон микроканонического распределения ко всей сложной системе и используя сделанные допущения, приходим к выводу, что

$$W(\varepsilon, n) \sim \Omega(\varepsilon, n) \Omega_T(E - \varepsilon, N - n), \quad (15.1)$$

где Ω_T — число состояний термостата. Сумма

$$\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) \Omega_T(E - \varepsilon, N - n)$$

дает полное число состояний комплекса. Поэтому нормированное распределение (15.1) имеет вид