

Мы вправе считать все вариации от чисел распределения независимыми друг от друга. Например, все вариации от чисел распределения, кроме одной, мы вправе положить равными нулю; тогда (5.17) сведется к условию, что выражение в скобках равно нулю при этой единственной отличной от нуля вариации. Но так как любая вариация может быть избрана в качестве этой единственной отличной от нуля, то, стало быть, для всех чисел распределения сумма членов, заключенных в скобки, равна нулю.

Таким образом, условие термодинамической равновесности состояния сводится к совокупности уравнений типа

$$\ln \frac{N_i}{N} + 1 + \lambda + \beta \epsilon_i = 0, \quad (5.18)$$

причем получается столько таких соотношений, каково число энергетических уровней.

Чтобы не расходиться с общепринятыми в статистике обозначениями, постоянную величину $(1 + \lambda)$ обозначим через $-\ln \alpha$:

$$\ln \frac{N_i}{N} = \ln \alpha - \beta \epsilon_i. \quad (5.18')$$

Каждое из уравнений вида (5.18') определяет число частиц на соответствующем энергетическом уровне при термодинамическом равновесии. Однако нужно еще расшифровать смысл констант, входящих в эти уравнения. Легко видеть, прежде всего, что при потенцировании какого-либо из этих уравнений мы получаем не что иное, как известную *e-теорему Больцмана*

$$N_i = N \alpha e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (5.19)$$

Итак, число частиц, находящихся на том или ином энергетическом уровне, при термодинамическом равновесии зависит от энергии этого уровня по показательному закону, в который входят два параметра: α и β . Чтобы их определить, поступим следующим образом: подставим (5.19) в (5.13) и воспользуемся соотношением $\partial S / \partial U = 1/T$; тогда, если ограничиться рассмотрением идеального газа, получим

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (5.20)$$

Величину kT , т. е. величину, обратную параметру β , называют *модулем распределения*.

5.9. Сумма состояний и формулы, выражающие энтропию и свободную энергию через сумму состояний]

В особенности интересен и важен физический смысл константы α . Ее легко определить следующим путем: просуммируем в (5.19) числа распределения для всех энергетических уровней. Тогда получим

$$1 = \alpha \sum e^{-\beta \epsilon_i},$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}}. \quad (5.21)$$

Величина $\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ во всех последующих расчетах и вообще во всех статистических методах играет решающую роль; ее называют *суммой состояний*:

$$Q = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \text{ и } \alpha = \frac{1}{Q}. \quad (5.22)$$

Итак, параметр α , входящий в качестве коэффициента в e -теорему Больцмана, есть не что иное, как величина, обратная сумме состояний, а параметр β , фигурирующий в показателе степени, есть величина, обратная модулю распределения kT .

Все термодинамические величины легко выражаются через сумму состояний. Подставим в (5.19) найденные выражения параметров α и β и прологарифмируем:

$$\ln \frac{N_i}{N} = -\ln Q - \frac{\epsilon_i}{kT}.$$

Это соотношение, справедливое только для тех чисел распределения, которые соответствуют термодинамически равновесному состоянию, введем в (5.13')

$$S = R \sum \frac{N_i}{N} \left(\ln Q + \frac{\epsilon_i}{kT} \right).$$

Поскольку $\sum N_i = N$, то первый член формулы для энтропии оказывается равным $R \ln Q$. Что касается второго члена, то в нем сумма произведений энергии уровня ϵ_i на число частиц N_i , имеющих эту энергию, есть, очевидно, не что иное, как суммарная внутренняя энергия U . Окончательно получаем формулу для статистического вычисления энтропии (одного моля вещества)

$$S = R \ln Q + \frac{U}{T}. \quad (5.23)$$

Изложенный способ рассуждения тем хорош, что он в равной мере применим как в классической, так и в квантовой статистике. Различие между классической и квантовой теориями сказывается в данном случае только в условиях, определяющих энергетические уровни: могут ли эти уровни быть сколь угодно близки друг к другу или же они подчинены квантованию.

Из формулы для энтропии непосредственно вытекает формула для свободной энергии

$$F = -RT \ln Q. \quad (5.24)$$

5.10. Обобщение основных формул на случай вырождения

Изложенные соображения и формулу (5.22), определяющую сумму состояний, необходимо дополнить в одном отношении, а именно: мы все время предполагали, что макросостояние задано распределением частиц по энергетическим ячейкам и что подсчет микросостояний сводится к учету возможных перестановок частиц между энергетическими уровнями. Но в более общем случае может оказаться необходимым учесть, что микросостояния могут различаться не энергетически, а по каким-либо иным признакам. Этот случай носит название *вырождения уровней*.

Если пребыванию частицы на энергетическом уровне ϵ_i соответствует не одно, а, скажем, g_i микросостояний, различаемых по некоторому признаку, не связанному с изменением энергии, то говорят, что данный энергетический уровень вырожден и обладает статистическим весом g_i .