

**Н.А.Смирнова**

Методы статистической термодинамики

в физической химии

(избранные главы)

Глава 3

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/smirnova/welcome.html>

### **§ 8. ОБРАТИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ**

Механическое движение консервативной системы строго обратимо во времени, что следует, например, из уравнения (П.2). Действительно, силы в консервативной системе зависят только от координат; время в уравнение (П.2) входит через вторую производную, и поэтому замена  $t$  на  $-t$  ничего не изменяет. Дифференциальные уравнения движения инвариантны по отношению к знаку времени. Решения же уравнений движения зависят от знака  $t$ , и при заданных значениях начальных условий наблюдаемое на опыте движение отвечает значениям  $t > 0$ , направление механического процесса определено. Обращение направления времени, т. е. замена в решении  $t$  на  $-t$  приведет к тому, что процесс пойдет в строго обратном направлении. Движение системы будет описываться той же фазовой траекторией, но изображающая точка будет двигаться в противоположном направлении. Если прямому процессу отвечала последовательность состояний  $A_1, A_2, \dots, A_{n-1}, A_n$ , то при обратном процессе, начатом в состоянии  $A_n$ , система пройдет через те же самые состояния, но в обратном порядке:  $A_n, A_{n-1}, A_2, A_1, \dots$ . Тот же результат получим, если в состоянии  $A_n$  изменим знак импульсов частиц, сохранив их абсолютную величину и значения координат: обращение знака импульсов имеет тот же эффект, что и обращение направления времени. Для механических систем сформулирована возвратная теорема Пуанкаре, утверждающая, что изолированная система с течением времени с неизбежностью возвращается к исходному состоянию, точнее,

к состоянию, сколь угодно близкому к исходному (значения координат и импульсов всех частиц практически такие же, как в исходном состоянии). Промежутки времени между возвращениями (так называемые циклы Пуанкаре) могут быть огромны, но существенно, что они конечны, сколь бы малым ни был выбран интервал, внутри которого мы считаем состояния идентичными.

Макроскопические процессы, происходящие в природе, имеют направленный характер (процесс выравнивания температур, расширения газа в пустоту и т. д.). Обобщением данных макроскопического опыта является второе начало термодинамики, дающее критерий возможности протекания процесса. Так, согласно второму началу термодинамики, в адиабатической изолированной системе возможны лишь такие процессы, при которых энтропия системы возрастает или остается постоянной.

Если закон возрастания энтропии принять как абсолютный, выполняющийся при любом неравновесном макроскопическом процессе в замкнутой системе, очевидной является невозможность совмещения этого закона с обратимостью механических процессов на молекулярном уровне. Термодинамические закономерности, как казалось многим ученым XIX в., не могли быть согласованы с представлением о макроскопическом теле как совокупности частиц, движущихся по законам механики.

В 1872 г. после ряда работ в области кинетической теории газов Больцман сформулировал свою знаменитую *H*-теорему, вывод которой основывался на рассмотрении процессов молекулярных соударений в газах. Функция *H*, по определению Больцмана, есть

$$H = \iiint f(v_x, v_y, v_z, t) \ln f(v_x, v_y, v_z, t) dv_x dv_y dv_z, \quad (\text{III.90})$$

где  $f(v_x, v_y, v_z, t)$  — функция распределения молекул газа по составляющим  $v_x, v_y, v_z$  скорости поступательного движения (см. гл. IV, § 2). Согласно *H*-теореме функция ( $-H$ ) для идеального газа, представляющего замкнутую систему, либо возрастает, либо остается постоянной (тогда система находится в состоянии равновесия):  $\frac{dH}{dt} \leq 0$ .

Величину ( $-H$ ) Больцман отождествил с точностью до постоянного множителя, с энтропией газа ( $S = -kH$ ) и, таким образом, дал обоснование на молекулярно-кинетической основе закона возрастания энтропии\*.

*H*-теорема Больцмана подверглась ожесточенной критике со стороны многих ученых, в частности, за ее кажущуюся несовместимость с законами механики.

Одно из возражений, высказанное Лошмидтом, состояло в следующем. Допустим, газ, находившийся в начальном состоянии  $A_0$ , через время  $t$  оказался в состоянии  $A_t$ . В соответствии с *H*-теоремой

\*Определение энтропии через *H*-функцию (III.90) аналогично определению (III.117), если учесть, что рассматривается статистика в  $\mu$ -пространстве и газ одноатомный. Равновесному значению функции *H* (или *S*) отвечает распределение (IV.29) молекул по скорости, носящее название распределения Максвелла—Больцмана.

$H_t \leq H_0$  ( $S_t \geq S_0$ ). Если изменить направления скоростей на противоположные, то, согласно законам механики, за время  $t$  система должна вернуться в исходное состояние  $A_0$ , которому отвечает значение  $H = H_0$ . Но  $H$ -теорема требует, чтобы  $H_0 \leq H_t$ ! Можно не ставить вопроса о том, как обратить скорости молекул; важно лишь, что с механической точки зрения подобное состояние системы не исключено.

Другое возражение (парадокс Цермело) основывалось на возвратной теореме Пуанкаре. Если система в момент  $t_1$  находится в неравновесном состоянии  $A_1$ , то согласно  $H$ -теореме в системе происходят процессы, приближающие ее к состоянию равновесия и сопровождающиеся ростом энтропии. В момент времени  $t_2 > t_1$  система находится в некотором состоянии  $A_2$ , которому отвечает энтропия  $S_2 > S_1$  ( $S_1$  и  $S_2$  — значения энтропии в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  соответственно). Однако, как показывает возвратная теорема Пуанкаре, в некоторый момент времени  $t_3 > t_2$  система должна оказаться в состоянии  $A_3$ , практически совпадающем с состоянием  $A_1$ , так что  $S_3 \simeq S_1$ . Очевидно, переход от состояния  $A_2$  к состоянию  $A_3$  должен сопровождаться уменьшением энтропии, что противоречит  $H$ -теореме.

Как согласовать обратимость механических процессов на молекулярном уровне с наблюдаемой на опыте необратимостью макроскопических процессов, было указано самим Больцманом в его более поздних работах: разрешение кажущихся противоречий состоит в том, что  $H$ -теорему следует понимать как статистическую закономерность. Многие для уточнения смысла  $H$ -теоремы дали также работы А. Эрнфеста и Т. Эрнфест.

Статистический характер закона возрастания энтропии вытекает из самого определения энтропии (III.63), связывающего эту функцию с вероятностью данного макроскопического состояния системы. Действительно, в системе в принципе возможны процессы как с увеличением энтропии (если исходное состояние неравновесное), так и с ее уменьшением (флуктуационные процессы). Однако равновесное состояние, которому отвечает максимальное значение энтропии изолированной системы, наиболее вероятно, причем для макроскопических систем максимум является чрезвычайно резким. Равновесному состоянию макроскопической изолированной системы отвечает почти весь объем энергетического слоя, и изображающая точка системы с вероятностью, близкой к единице, находится именно в этой области. Если система не находится в состоянии, которому отвечает равновесное значение макроскопического параметра  $X^*$  (с точностью до интервала  $\Delta X$ ), она почти наверняка придет к этому состоянию; если же система уже находится в этом состоянии, она очень редко будет выходить из него.

Статистический подход позволяет объяснить приведенные выше парадоксы. Действительно, система может вернуться в исходное неравновесное состояние, как того требует возвратная теорема Пуанкаре, и такой процесс будет сопровождаться уменьшением энтропии. Однако вопрос в том, насколько вероятен подобный процесс. Небольшие флуктуации будут происходить довольно часто. Значительным же отклонениям от равновесия отвечает фазовый объем, составляющий

ничтожно малую долю всего объема энергетического слоя; изображающая точка может попасть в данную область лишь по прошествии огромного промежутка времени и будет находиться в этом объеме ничтожно малое время. Ниже в качестве примера приводятся данные, показывающие, как быстро возрастает среднее время возвращения к исходному неравновесному состоянию с ростом относительных отклонений от равновесия. Рассматриваются флуктуации плотности в объеме  $1 \text{ см}^3$ , составляющем часть большого объема газа при нормальных условиях.

Относительное отклонение плотности от равновесной	Время возвращения
$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ с}$
$3 \cdot 10^{-10}$	1 с
$4 \cdot 10^{-10}$	21 мин
$5 \cdot 10^{-10}$	5 мес
$6 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^4 \text{ лет}$
$7 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{10} \text{ лет}$

Действительно, прав был Больцман, ответив на возражение Цермело о необходимости возвращения систем в исходное, далекое от равновесного, состояние: «Долго же Вам придется ждать!».

Легко понять, что вероятность зафиксировать в макроскопическом опыте самопроизвольное сжатие газа практически равна нулю. Вероятность того, что молекулы идеального газа соберутся все в одной половине сосуда при  $N = 10^{23}$ , есть  $2^{-10^{23}} \approx 10^{-3 \cdot 10^{22}}$ . Эта вероятность не нулевая, как того и требует механика, но столь мала, что событие следует практически отнести к невозможным.

Подведем итог сказанному. Итак, переход системы из равновесного в неравновесное состояние допустим, но вероятность значительных отклонений от равновесия, связанных с заметным уменьшением энтропии изолированной системы, практически нулевая. В то же время небольшие отклонения от равновесия происходят очень часто; в какие-то моменты времени энтропия системы уменьшается. Статистическая интерпретация энтропии, следовательно, раскрывает смысл второго начала термодинамики и указывает границы его применимости: закон возрастания энтропии в изолированной системе (и постоянства энтропии при равновесии) справедлив лишь, если пренебречь флуктуационными процессами.

## § 9. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

*Каноническое распределение Гиббса* — статистическое распределение для систем, имеющих заданное число частиц  $N$ , заданный объем  $V$  и способных обмениваться энергией с окружением. В общем случае если помимо потенциала, создаваемого стенками сосуда, имеются другие внешние силовые поля, задается набор внешних координат  $a_1, \dots, a_s$ , в число которых входит объем. На возможные значения энергии системы не наложено никаких ограничений, и в этом отличие системы канонического ансамбля от системы микроканонического ансамбля. Система канонического ансамбля находится в жесткой, непроницаемой

для частиц оболочке, но эта оболочка неадиабатическая, теплопроводящая, что и делает возможным обмен энергией между системой и окружением, Энергетическое взаимодействие системы с окружением предполагается, однако, достаточно слабым, чтобы систему можно было считать статистически независимой (энергия взаимодействия пренебрежимо мала по сравнению с полной энергией системы). Вводится условие, что макроскопическое состояние окружения практически неизменно, и ставится задача найти плотность распределения вероятностей в фазовом пространстве для различных состояний системы. Иначе говоря, требуется решить вопрос о виде функциональной зависимости  $\rho(H)$ . Рассмотрим наиболее простой вариант вывода.

Допустим, что окружение интересующей нас системы 1 составляет очень большая система 2. Системы 1 и 2 взаимодействуют слабо, так что в выражении для полной энергии совокупности «система 1 + система 2» можем пренебречь членом, связанным с взаимодействием

$$H(p, q) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2), \quad (\text{III.91})$$

где величины без индекса относятся к совокупности; функция Гамильтона  $H_1$  для системы 1 зависит только от микропараметров  $p_1$  и  $q_1$ , относящихся к данной системе; аналогичное справедливо для системы 2. Будем считать, что совокупность систем 1 и 2 в целом изолирована:  $H(p, q) = E = \text{const}$ . Если системы 1 и 2 находятся в равновесии внутри себя и между собой, то совокупность «1 + 2» является в целом равновесной и к ней можно применить выражение (III.39):

$$\rho_1 = \rho_1(H_1); \quad \rho_2 = \rho_2(H_2); \quad \rho = \rho(H) = \rho(H_1 + H_2). \quad (\text{III.92})$$

Поскольку системы 1 и 2 по условию квазинезависимы, нормированные плотности вероятности  $\tilde{\rho} = N! h^{3N} \rho$  должны удовлетворять равенству  $\tilde{\rho}_1(H_1) \tilde{\rho}_2(H_2) = \tilde{\rho}(H)$  или

$$\ln \tilde{\rho}(H) = \ln \tilde{\rho}_1(H_1) + \ln \tilde{\rho}_2(H_2). \quad (\text{III.93})$$

Дифференцирование обеих частей уравнения (III.93) дает

$$\frac{d \ln \tilde{\rho}}{dH} dH = \frac{d \ln \tilde{\rho}_1}{dH_1} dH_1 + \frac{d \ln \tilde{\rho}_2}{dH_2} dH_2.$$

Учитывая, что  $dH = dH_1 + dH_2 = 0$  (по условию изоляции совокупности систем 1 + 2) и  $dH_1 = -dH_2$ , получаем

$$\frac{d \ln \tilde{\rho}_1}{dH_1} = \frac{d \ln \tilde{\rho}_2}{dH_2} = \alpha, \quad (\text{III.94})$$

где  $\alpha$  — некоторый параметр, общий для систем 1 и 2 и не зависящий от микроскопических переменных. Равенство (III.94) должно выполняться при любых значениях  $H_1$ . Используем теперь предположение о том, что система 2 очень велика. Обмен энергией с системой 1 изменит состояние системы 2 очень мало (при бесконечно большом размере системы 2 изменения ее состояния за счет обмена энергией с системой 1 конечного размера бесконечно малы). Систему 2 можно назвать термостатом. Так как состояние системы 2 практически неизменно, параметр  $\alpha$ , относящийся к ней, следует считать постоянным. Получается

так, что система 2 (окружение) как бы задает значение параметра  $\alpha$  для интересующей нас системы 1, и мы рассматриваем вероятности всевозможных состояний системы 1 при определенном, заданном значении  $\alpha$  (кроме того, очевидно, при заданных  $V$  и  $N$ ). Интегрируя выражение (III.94) при  $\alpha = \text{const}$ , находим вид функциональной зависимости  $\tilde{\rho}_1(H_1)$ :

$$\tilde{\rho}_1 = Ae^{\alpha H_1}, \quad (\text{III.95})$$

где  $A$  — постоянная для заданных условий.

Поскольку в дальнейшем нас будут интересовать только состояния системы 1, а наличие термостата будет учитываться через параметр  $\alpha$ , индекс системы опустим и запишем:

$$\tilde{\rho}(p, q) = Ae^{\alpha H(p, q)}, \quad (\text{III.96})$$

где все переменные относятся к системе; параметр  $\alpha$  задается окружением (термостатом).

Вероятность того, что микропараметры системы имеют значения в интервале от  $p$  до  $p + dp$  для импульсов и от  $q$  до  $q + dq$  для координат, определим, согласно соотношению (III.12):

$$dw(p, q) = \frac{1}{N! h^{Nf}} Ae^{\alpha H(p, q)} dpdq.$$

По условию нормировки

$$\frac{1}{N! h^{Nf}} A \int \int e^{\alpha H(p, q)} dpdq = 1, \quad (\text{III.97})$$

где интегрирование проводится по всем состояниям, совместимым с заданными значениями  $V$ ,  $N$  (и при любых значениях энергии). Если возможные значения энергии сверху не ограничены, что имеет место для всех систем, то условием сходимости интеграла в левой части (III.97) является

$$\alpha < 0^*, \quad (\text{III.98})$$

Положим

$$\alpha = -\frac{1}{\theta}, \quad \text{где } \theta > 0, \quad (\text{III.99})$$

и вместо (III.95) запишем

$$\tilde{\rho}(p, q) = Ae^{-\frac{H(p, q)}{\theta}}; \quad (\text{III.100})$$

$$\rho(p, q) = \frac{1}{N! h^{Nf}} Ae^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} \quad (\text{III.101})$$

---

\*При  $\alpha > 0$  функция  $e^{\alpha H}$  — непрерывно возрастающая функция энергии и, если значение энергии не ограничено сверху, интеграл  $\iint e^{\alpha H} dpdq$  расходится, условия нормировки выполнены быть не могут. Положительному значению  $\alpha$  отвечал бы случай, когда состояния с большей энергией имеют большую вероятность.

Таким образом, мы установили, что плотность распределения вероятностей в фазовом пространстве есть экспоненциально убывающая функция  $H$ . Формула (III.101) представляет запись канонического распределения Гиббса.

Величину  $\theta$  Гиббс назвал *модулем канонического распределения*. Условием равновесия между системами, находящимися в энергетическом контакте, является равенство величин  $\theta$  для этих систем: если

$$\frac{d \ln \tilde{\rho}_1}{dH_1} = -\frac{1}{\theta_1} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln \tilde{\rho}_2}{dH_2} = -\frac{1}{\theta_2}, \quad (\text{III.102})$$

то при равновесии, согласно (III.94),

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta. \quad (\text{III.103})$$

Основываясь на равенстве (III.103), можем утверждать, что параметр  $\theta$  имеет смысл температуры (вспомним, что в основе определения температуры лежит принцип равенства при равновесии температуры всех тел, находящихся в энергетическом контакте). Величину  $\theta$  называют *статистической температурой*. Эта величина положительна и, согласно (III.100), должна иметь размерность энергии, чтобы показатель степени  $H/\theta$  был безразмерным. Позднее мы покажем, что

$$\theta = kT, \quad (\text{III.104})$$

где  $T$  — абсолютная термодинамическая температура;  $k$  — постоянная Больцмана. Таким образом, задание параметра  $\theta$  равносильно заданию температуры системы.

Теперь мы можем уточнить задание параметров, определяющих макроскопическое состояние системы канонического ансамбля: это параметры  $T, N, V$ . Рассматривается система в жесткой, непроницаемой для частиц теплопроводящей оболочке, помещенная в термостат.

В общем случае, когда помимо давления на систему действуют другие внешние силы и система многокомпонентная, задается набор параметров:  $T, N_1, \dots, N_k, a_1, \dots, a_s$ .

## § 10. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ИНТЕГРАЛ, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ СИСТЕМЫ В ТЕРМОСТАТЕ.

В выражениях (III.100) и (III.101) для плотности распределения вероятностей обозначим  $A = e^{F/\theta}$  и запишем:

$$\tilde{\rho}(p, q) = e^{\frac{F-H(p, q)}{\theta}}; \quad (\text{III.105})$$

$$\rho(p, q) = \frac{1}{N! h^{Nf}} e^{\frac{F-H(p, q)}{\theta}} \quad (\text{III.106})$$

Величина  $F$ , как и величина  $A$ , не зависит от микропараметров системы. По условию нормировки

$$\int \int \rho(p, q) dpdq = \frac{1}{N! h^{Nf}} e^{\frac{F}{\theta}} \int \int e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dpdq = 1;$$

$$e^{-\frac{F}{\theta}} = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \int e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dpdq. \quad (\text{III.107})$$

Интегрирование в правой части (III.107) проводится по всем значениям координат и импульсов пронумерованных частиц. Множитель  $1/N!$  перед интегралом — поправка на неразличимость тождественных частиц; множитель  $1/h^{Nf}$  введен для нормировки, чтобы получить абсолютные значения термодинамических функций. Напомним, что мы рассматриваем квазиклассические выражения. Величина

$$Z = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \int e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dpdq \quad (\text{III.108})$$

носит название *статистического интеграла* или *интеграла по состояниям*. Между величинами  $F$  и  $Z$  имеется следующая связь:

$$e^{-\frac{F}{\theta}} = Z; \quad F = -\theta \ln Z. \quad (\text{III.109})$$

Для системы, содержащей частицы нескольких сортов,

$$\rho(p, q) = \frac{1}{\prod_i (N_i! h^{N_i f_i})} e^{-\frac{F - H(p, q)}{\theta}}; \quad (\text{III.110})$$

$$e^{-\frac{F}{\theta}} = Z = \frac{1}{\prod_i (N_i! h^{N_i f_i})} \int \int e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dpdq. \quad (\text{III.111})$$

Выражение (III.111) определяет статистический интеграл как функцию макроскопических параметров  $\theta$ ,  $N_1, \dots, N_k, a_1, \dots, a_s$ . В случае однокомпонентной системы при отсутствии внешних силовых полей (кроме потенциала, создаваемого стенками сосуда)  $Z = Z(\theta, N, V)$ . Среднее значение некоторой функции динамических переменных

$M(p, q)$  для системы канонического ансамбля (каноническое среднее) можно вычислить согласно соотношениям:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \iint M(p, q) \rho(p, q) dpdq = \frac{1}{\prod_i (N_i! h^{N_i f_i})} \iint M(p, q) e^{\frac{F-H(p, q)}{\theta}} dpdq = \\ &= \frac{\iint M(p, q) e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dpdq}{\iint e^{-\frac{H(p, q)}{\theta}} dpdq}. \end{aligned} \quad (\text{III.112})$$

Несколько иная форма записи:

$$\bar{M} = \int M(p, q) \tilde{\rho}(p, q) d\Omega = \int M(p, q) e^{-\frac{F-H(p, q)}{\theta}} d\Omega, \quad (\text{III.113})$$

где  $d\Omega = dpdq / \prod_i (N_i! h^{N_i f_i})$  — нормированный элемент фазового объема.

Найдем вид функции распределения по энергии для системы канонического ансамбля. В общее выражение (III.43) подставим значение  $\rho$  из формулы (III.110):

$$f(E) = \frac{1}{\prod_i (N_i! h^{N_i f_i})} e^{-\frac{F-E}{\theta}} g(E) = e^{-\frac{F-E}{\theta}} c(E), \quad (\text{III.114})$$

где  $c(E) = g(E) / \prod_i (N_i! h^{N_i f_i})$  — нормированная энергетическая плотность состояний. Мы видим, что величина  $f(E)$  представляет произведение двух функций энергии, одна из которых  $\exp[(F - E)/\theta]$  является убывающей, другая,  $c(E)$ , возрастающей. Результатом этого является наличие максимума функции  $f(E)$  при некотором значении энергии  $E^*$  (рис. 15).

Данное значение энергии — наиболее вероятное для системы\* при заданных  $\theta, V, N^*$ . Если система макроскопическая, то максимум будет очень резким и узким. Так как для макроскопической системы  $\exp[(F - E)/\theta]$  — очень резко убывающая до нуля, а  $c(E)$  — очень резко возрастающая от нуля функция  $E$ , произведение этих двух

\* Наиболее вероятное значение  $E^*$  для системы канонического ансамбля характеризуется тем, что в энергетическом слое  $E^* \leq H \leq E^* + \Delta E$  расположено наибольшее по сравнению с другими слоями число фазовых точек. Наличие максимума для числа фазовых точек в слое при некотором значении  $E^*$  является результатом наложения двух противоположно изменяющихся факторов: уменьшения плотности фазовых точек в фазовом пространстве с увеличением энергии (уменьшается число фазовых точек в элементе объема  $dpdq$ ) и роста симбатно с энергией величины  $d\Gamma(E) = g(E) dE$  — объема энергетического слоя толщины  $dE$ , отвечающего заданной энергии  $E$ .

функций имеет измеримую величину только в очень ограниченной области значений  $E$ . Физическое следствие этого состоит в том, что заметные отклонения энергии от среднего значения практически невозможны, и это согласуется с общим положением о малости относительных флуктуаций в больших системах (действительно, для системы из  $N$  независимых частиц  $\delta_N \sim 1/\sqrt{N}$ ). Для макроскопической системы наблюдаемое значение энергии практически совпадает со средним и наиболее вероятным ( $\bar{E} \simeq E^*$ ).

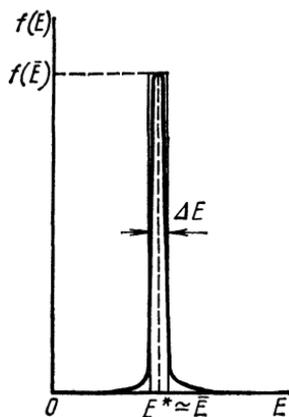


Рис. 15. Функция распределения по энергии для системы канонического ансамбля

Таким образом, хотя энергия макроскопической системы в термостате испытывает флуктуации и, в принципе, может принимать любые значения, наблюдаемое на опыте поведение системы практически совпадает с поведением нестрого изолированной системы, допустимые значения энергии которой ограничены интервалом  $\bar{E}, \bar{E} + \Delta E$ , где  $\bar{E}$  — среднее каноническое значение энергии. Макроскопическую систему в термостате можно считать поэтому квазизамкнутой системой. Плотность распределения  $f(E)$  квазизамкнутой системы может быть аппроксимирована ступенчатой кривой с высотой ступеньки  $f(\bar{E})$  и такой шириной  $\Delta E$ , что  $f(\bar{E}) \Delta E = 1$  (рис. 15); величина  $\Delta E$  имеет порядок среднего квадратичного уклонения энергии.

Замена плавной кривой  $f(E)$  ступенчатой равносильна переходу от канонического распределения к микроканоническому.

Поскольку наблюдаемые значения энергии макроскопической системы в термостате ограничены практически интервалом от  $\bar{E}$  до  $\bar{E} + \Delta E$ , изображающая точка системы подавляющую часть времени будет находиться в энергетическом слое  $\Delta \Gamma(\bar{E}) = g(\bar{E}) \Delta E$  фазового пространства, так что  $\rho(\bar{E}) \Delta \Gamma(\bar{E}) \simeq 1$  или  $\tilde{\rho}(\bar{E}) \Delta \Omega(\bar{E}) \simeq 1$ .

Энтропия квазизамкнутой системы в равновесном состоянии совпадает с энтропией равновесной изолированной системы, энергия которой заключена в интервале от  $\bar{E}$  до  $\bar{E} + \Delta E$ , и определяется выражением

$$S = k \ln \Delta \Omega(\bar{E}) = -k \ln \tilde{\rho}(\bar{E}). \quad (\text{III.115})$$

Так как

$$\tilde{\rho}(\bar{E}) = e^{\frac{F - \bar{E}}{\theta}}, \quad \text{то} \quad \ln \tilde{\rho}(\bar{E}) = \frac{F - \bar{E}}{\theta} = \overline{\ln \tilde{\rho}(E)^*}; \quad (\text{III.116})$$

\*Заметим, что

$$\overline{\ln \tilde{\rho}(E)} = \frac{\overline{F - E}}{\theta} = \frac{F - \bar{E}}{\theta}.$$

выражение (III.115) для энтропии системы канонического ансамбля в равновесном состоянии принимает вид

$$S = -k \ln \bar{\rho} = -k \int \ln \tilde{\rho}(p, q) \tilde{\rho}(p, q) d\Omega. \quad (\text{III.117})$$

Из выражений (III.116) и (III.117) вытекает следующая связь между энтропией и величинами  $F$ ,  $\theta$ ,  $\bar{E}$ :

$$S = -(F - \bar{E}) k / \theta; \quad (\text{III.118})$$

$$F = \bar{E} - \frac{\theta}{k} S. \quad (\text{III.119})$$

Поскольку величина  $\bar{E}$  — наблюдаемое на опыте значение энергии системы, приравняем эту величину термодинамической *внутренней энергии системы*  $U$ , т. е.  $U = \bar{E}$ . Параметр  $\theta/k$  имеет свойства температуры и размерность температуры. Положив  $\theta/k = T$ , получим равенство  $F = U - TS$ , которое доказывает тождественность функции  $F$  и *свободной энергии Гельмгольца*. Согласно (III.109)

$$F = -kT \ln Z, \quad (\text{III.120})$$

где  $Z$  — статистический интеграл.

Формула (III.120) является основной при расчете термодинамических функций на базе канонического распределения. Так как  $Z = Z(T, N, V)$ , то формула (III.120) определяет функциональную зависимость свободной энергии Гельмгольца от переменных  $T$ ,  $N$  и  $V$ .

### § 11. ВЫВОД ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ИЗ ФОРМУЛЫ КАНОНИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИББСА

Основные термодинамические уравнения, вытекающие из первого и второго начал термодинамики, устанавливают связь между изменениями макроскопических характеристик системы при равновесном процессе. Эти уравнения следующие:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{\kappa} \tilde{\mu}_i dm_i, \quad (\text{III.121})$$

где  $U$  — внутренняя энергия системы;  $T$  — абсолютная термодинамическая температура;  $S$  — энтропия;  $m_i$  — число молей  $i$ -го компонента;  $\tilde{\mu}_i$  — его химический потенциал, отнесенный к одному молю;  $\kappa$  — число компонентов;  $p$  — давление;

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{\kappa} \tilde{\mu}_i dm_i, \quad (\text{III.122})$$

где  $H = U + pV$  — энтальпия системы;

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{\kappa} \tilde{\mu}_i dm_i, \quad (\text{III.123})$$

где  $F = U - TS$  — свободная энергия Гельмгольца;

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{\kappa} \tilde{\mu}_i dm_i, \quad (\text{III.124})$$

где  $G = U - TS + pV$  — термодинамический потенциал Гиббса.

Уравнения написаны для случая, когда единственной внешней силой, действующей на систему, является давление. В общем случае нескольких внешних силовых полей уравнения содержат соответствующие слагаемые, которые характеризуют работу системы против сил внешнего поля и имеют вид  $A_j da_j$ , где  $a_j$  — внешняя координата (допустим, напряженность внешнего электрического поля);  $A_j$  — сопряженная ей внешняя сила. Так, изменение внутренней энергии определится общим уравнением

$$dU = TdS - \sum_{j=1}^s A_j da_j + \sum_{i=1}^{\kappa} \tilde{\mu}_i dm_i. \quad (\text{III.125})$$

Уравнение (III.121) является частным случаем уравнения (III.125).

Покажем, что термодинамические уравнения могут быть выведены из формулы канонического распределения Гиббса. Рассмотренные в предыдущем параграфе выражения относятся к равновесному состоянию системы, когда макроскопические параметры  $\theta, a_1, \dots, a_s, N_1, \dots, N_\kappa$  для нее фиксированы. Чтобы перейти к рассмотрению процесса, следует дать приращения этим параметрам. Будем считать, что числа частиц  $N_1, \dots, N_\kappa$  в системе постоянны (система закрытая), и параметрами, изменяющимися при процессе, являются статистическая температура  $\theta$  и внешние координаты  $a_1, \dots, a_s$ . Итак, начальное состояние системы отвечает равновесию при заданных значениях  $\theta, a_1, \dots, a_s, N_1, \dots, N_\kappa$ . Статистический интеграл для исходных значений параметров есть  $Z(\theta, N_1, \dots, N_\kappa, a_1, \dots, a_s)$ . При значениях параметров  $\theta + d\theta, a_1 + da_1, \dots, a_s + da_s, N_1, \dots, N_\kappa$  установится иное состояние равновесия. Статистический интеграл получит приращение

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial \theta} d\theta + \sum_{j=1}^s \frac{\partial Z}{\partial a_j} da_j. \quad (\text{III.126})$$

Для обоих состояний, поскольку они равновесные, справедливы формулы (III.109). Раскроем выражение (III.126), используя равенства (III.109) и (III.111). Для краткости запишем выражение (III.111) в форме

$$e^{-\frac{F}{\theta}} = \int e^{-\frac{H}{\theta}} d\Omega, \quad (\text{III.127})$$

где интегрирование проводится по физически различным состояниям. Найдем полные дифференциалы от обеих частей выражения (III.127); при дифференцировании правой части в соответствии с выражением (III.126) учтем, что под знаком интеграла зависимость от  $\theta$  выражена

явно, а зависимость от внешних координат проявляется через функцию Гамильтона. Получим

$$e^{-\frac{F}{\theta}} \left( -\frac{dF}{\theta} + \frac{F}{\theta^2} d\theta \right) = \frac{d\theta}{\theta^2} \int H e^{-\frac{H}{\theta}} d\Omega - \sum_{j=1}^s \frac{da_j}{\theta} \int \frac{\partial H}{\partial a_j} e^{-\frac{H}{\theta}} d\Omega. \quad (\text{III.128})$$

Умножим обе части уравнения (III.128) на  $\theta e^{F/\theta}$  и внесем величину  $e^{F/\theta}$  под знак интеграла в правой части (очевидно, все сомножители, не зависящие от переменных, по которым проводится интегрирование, т. е. от переменных  $p$  и  $q$ , мы можем вносить под знак интеграла или выносить из-под него). Результат запишется в виде

$$-dF + \frac{F}{\theta} d\theta = \frac{d\theta}{\theta} \int H e^{\frac{F-H}{\theta}} d\Omega - \sum_{j=1}^s da_j \int \frac{\partial H}{\partial a_j} e^{\frac{F-H}{\theta}} d\Omega. \quad (\text{III.129})$$

Поскольку  $e^{(F-H)/\theta} = \tilde{\rho}$ , каждый из интегралов в правой части выражения определяет среднее значение функции, стоящей под знаком интеграла перед сомножителем  $e^{(F-H)/\theta}$  [см. (III.113)], так что

$$dF = \frac{F - \bar{E}}{\theta} d\theta + \sum_{j=1}^s \frac{\partial \bar{E}}{\partial a_j} da_j. \quad (\text{III.130})$$

Мы исходим из предположения, что как внутренние, так и внешние силы потенциальны:

$$A_j = -\frac{\partial U}{\partial a_j} = -\frac{\partial H}{\partial a_j} = -\frac{\partial E}{\partial a_j}, \quad (\text{III.131})$$

где  $A_j$  — обобщенная сила, с которой система действует на источник внешнего поля (сила сопряжена внешнему параметру  $a_j$ ). Производная по  $a_j$  берется при фиксированных координатах частиц  $q$  и фиксированных внешних параметрах  $a_i \neq j$  (так как потенциальная энергия  $U$  от импульсов не зависит, величины  $p$  можем не фиксировать). Сила  $A_j$  зависит от конфигурации системы в данный момент времени. Величина

$$\bar{A}_j = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial a_j} \quad (\text{III.132})$$

есть обобщенная сила, усредненная по всем микросостояниям системы. Произведение  $\bar{A}_j da_j$  — усредненная по всем микросостояниям элементарная работа системы против  $j$ -й внешней силы. Таким образом,

$$\delta W = \sum_j \bar{A}_j da_j \quad (\text{III.133})$$

есть полная элементарная работа системы против внешних сил. Мы видим, что обобщенные силы, через которые выражается работа системы в термодинамических уравнениях, имеют смысл средних величин. Учитывая соотношения (III.132) и (III.118), уравнение (III.130) запишем в виде

$$dF = -Sd\left(\frac{\theta}{k}\right) - \sum_j \bar{A}_j da_j. \quad (\text{III.134})$$

Сделав замену  $\theta/k = T$ , получим

$$dF = -SdT - \sum_j \bar{A}_j da_j. \quad (\text{III.135})$$

Уравнение (III.135) устанавливает связь между изменениями макроскопических параметров при равновесном процессе, т. е. является по смыслу термодинамическим уравнением. Если на систему действует одна внешняя сила — давление, то

$$dF = -SdT - pdV, \quad (\text{III.136})$$

что совпадает с термодинамическим уравнением (III.123) для случая закрытой системы. Функцию  $F$ , как мы установили ранее, следует отождествить со свободной энергией Гельмгольца.

Таким образом, основываясь лишь на формулах (III.127) и (III.113), справедливых в случае канонического распределения, мы вывели одно из фундаментальных термодинамических уравнений. По существу, в уравнении (III.135) содержатся все соотношения, которые дает феноменологическая термодинамика для равновесных процессов при постоянных массах компонентов. Путем простой замены переменных могут быть получены другие формы основных термодинамических уравнений. Допустим, мы хотим вывести уравнение, определяющее изменение внутренней энергии в процессе. Произведем в уравнении (III.134) замену переменных, используя равенство (III.119), согласно которому

$$dF = d\bar{E} - \frac{\theta}{k} dS - Sd\left(\frac{\theta}{k}\right). \quad (\text{III.137})$$

После подстановки значения  $dF$  в (III.134) будем иметь

$$d\bar{E} = \frac{\theta}{k} dS - \sum_j \bar{A}_j da_j, \quad (\text{III.138})$$

что совпадает при  $\theta/k = T$  и  $U = \bar{E}$  с (III.125) для случая  $m_i = \text{const}$  ( $i = 1, \dots, \kappa$ ). Сопоставляя уравнения, видим, что термодинамическая внутренняя энергия имеет смысл среднего значения энергии системы: силы  $A_j$ , фигурирующие в термодинамических уравнениях, также следует понимать как средние величины.

Изменение средней энергии системы при равновесном процессе, согласно (III.138), может происходить двумя путями, один из которых связан с изменением внешних параметров, другой — с изменением энтропии. Как мы уже говорили, член  $\sum_j \bar{A}_j da_j$  следует приравнять работе, совершенной системой над внешними телами. При фиксирован-

ных внешних параметрах  $d\bar{E}_{a_1, \dots, a_s} = (\theta/k) dS$  — изменение средней энергии системы — связано с изменением энтропии. Изменение  $\bar{E}$  в этом случае обусловлено изменением вероятностей различных микросостояний системы (об этом и свидетельствует изменение энтропии, являющейся характеристикой распределения вероятностей). При закрепленных внешних параметрах энергия системы в данный момент времени зависит только от координат и импульсов частиц, но изменение вероятностей различных значений  $p$  и  $q$  имеет следствием изменение  $\bar{E}$ . В термодинамике изменение внутренней энергии (т. е. средней энергии  $\bar{E}$ ), не связанное с изменением внешних параметров, определяют как количество тепла, переданное системе:

$$\frac{\theta}{k} dS = \delta Q. \quad (\text{III.139})$$

Таким образом, уравнение (III.138) можно представить в форме

$$d\bar{E} = \delta Q - \delta W. \quad (\text{III.140})$$

## § 12. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СО СТАТИСТИЧЕСКИМ ИНТЕГРАЛОМ

Исходными для расчета термодинамических функций служат выражение (III.120) для свободной энергии Гельмгольца и термодинамическое уравнение (III.123). Если в уравнении (III.123) вместо  $m_i$  (число молей  $i$ -го компонента) использовать  $N_i$  (число частиц), это уравнение может быть переписано в виде

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{\kappa} \mu_i dN_i, \quad (\text{III.141})$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента, отнесенный к одной частице:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial m_i} \right)_{T, V, m_{j \neq i}} \frac{1}{N_0} = \frac{\tilde{\mu}_i}{N_0} \quad (\text{III.142})$$

$N_0$  — постоянная Авогадро;  $m_i = N_i/N_0$ \*. В дальнейшем, как правило, будем использовать химические потенциалы  $\mu_i$ .

Выражение (III.120), где  $Z$  дается формулой (III.111), определяет свободную энергию Гельмгольца как функцию параметров  $T, V, N_1, \dots, N_\kappa$  (в общем случае  $T, a_1, \dots, a_s, N_1, \dots, N_\kappa$ ). Свободная энергия  $F$  есть характеристическая функция этих переменных: все термодинамические параметры системы могут быть выражены через  $F$ , переменные  $T, V, N_1, \dots, N_\kappa$  и производные от  $F$  по этим переменным; при этом не требуется прибегать к интегрированию. Если зависимость  $F(T, V, N_1, \dots, N_\kappa)$  определена, нахождение термодинамических функций не составляет труда.

\*Индекс  $N_{j \neq i}$  ( $m_{j \neq i}$ ) при производной здесь и далее означает, что закреплены числа частиц (числа молей) всех компонентов, кроме  $i$ -го.

Запишем формулы, связывающие термодинамические функции со статистическим интегралом и являющиеся следствием уравнений (III.120) и (III.123). Основные соотношения следующие:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_\kappa} = k \left[ \ln Z + T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_\kappa} \right]; \quad (\text{III.143})$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_\kappa} = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_\kappa}; \quad (\text{III.144})$$

$$U = F + TS = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_\kappa}; \quad (\text{III.145})$$

$$H = U + pV = kT \left[ T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_\kappa} + V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_\kappa} \right]; \quad (\text{III.146})$$

$$G = F + pV = -kT \left[ \ln Z - V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_\kappa} \right]; \quad (\text{III.147})$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = -kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (\text{III.148})$$

Расчет термодинамических функций на основе канонического распределения, таким образом, состоит в следующем: по (III.111) рассчитывают статистический интеграл системы — функцию  $Z(T, V, N_1, \dots, N_\kappa)$ ; по (III.120) находят свободную энергию Гельмгольца как функцию переменных  $T, V, N_1, \dots, N_\kappa$ ; пользуясь термодинамическими соотношениями, рассчитывают другие функции [формулы (III.143)—(III.148)]. Для расчета статистического интеграла  $Z$  необходимо знать функцию Гамильтона системы. Именно через функцию Гамильтона учитываются молекулярные характеристики системы, особенности движения и взаимодействия частиц. Так как зависимость функции  $\exp(-H/kT)$  от координат и импульсов для различных систем, вообще говоря, различна, то различны и результаты интегрирования. Функция  $Z(T, V, N_1, \dots, N_\kappa)$  отражает индивидуальные свойства системы.

Вычисление статистического интеграла для реальных систем — чрезвычайно трудная задача. Чисто математическая трудность состоит в том, что для макроскопических систем интеграл  $Z$  — очень большой кратности (для моля вещества кратность порядка  $10^{24}$ ). Не менее существенная трудность физического плана связана с тем, что наши знания о взаимодействиях частиц в реальных системах весьма ограничены, и функция Гамильтона реальной системы не всегда известна даже приближенно.

Поэтому при расчетах статистического интеграла реальных систем обычно используют упрощения физического и математического характера; широкое применение находят модельные представления. Наиболее простая задача — расчет статистического интеграла модельной системы невзаимодействующих частиц — идеального газа. Рассмотрению этой модели и посвящена следующая глава.