

Министерство образования Российской Федерации

Воронежский государственный университет

Учебно–методическое пособие  
по курсу «Термодинамика и статистическая физика»

Часть I.

Теория вероятностей, термодинамика,  
классическая статистическая физика

*Рекомендовано Учебно-Методическим Объединением  
университетов Российской Федерации в качестве учебного  
пособия*

Воронеж 2003

Утверждено научно-методическим советом физического факультета  
13 февраля 2003 г.

Составители: Копытин И.В., Алмалиев А.Н., Чуракова Т.А.

Пособие подготовлено на кафедре теоретической физики физического факультета Воронежского государственного университета.

Рекомендуется для студентов специальностей 010400 (физика), 013800 (радиофизика и электроника), 014100 (микроэлектроника и полупроводниковые приборы) 4 курса дневной формы обучения

# Оглавление

1.	Основные сведения из теории вероятностей . . . . .	5
2.	Термодинамика . . . . .	11
3.	Механическое и статистическое описание макросистем . . . . .	25
4.	Микроканоническое распределение . . . . .	35
5.	Каноническое распределение Гиббса . . . . .	40
6.	Большое каноническое распределение . . . . .	50
	Литература . . . . .	58

# Предисловие

Раздел "Термодинамика и статистическая физика" в общем курсе "Теоретическая физика", читаемом на физическом факультете университетов, является завершающим и традиционно считается одним из самых трудных. И то, и другое не случайно: термодинамика и статистическая физика не имеют четко ограниченной области изучаемых явлений, как это имеет место в классической или квантовой механике, электродинамике, оптике и др. Это есть методы изучения любых систем, как равновесных, так и неравновесных, но обязательно макроскопических, с большим числом частиц. Явления же в них при этом могут рассматриваться самые разнообразные, относящиеся к различным разделам физики как классической, так и квантовой. Поэтому и задачи методами термодинамики и статистической физики приходится решать разные: и по механике, и по электродинамике, и по оптике. Естественно, все это требует хорошего знания физики и умения применять те или иные физические законы к конкретным задачам.

Данные методические указания к решению задач по курсу "Термодинамика и статистическая физика" относятся к его первой части, посвященной изучению свойств классических равновесных систем и процессов в них. Каждый раздел указаний предваряется введением, в котором приводятся основные теоретические положения и даются ключевые формулы, необходимые при решении задач. Кроме того, некоторые полезные формулы, часто использующиеся в различных разделах, вынесены в приложение. Поскольку, в первую очередь, эти указания предназначены для самостоятельной работы, в каждой теме проводится подробный разбор нескольких типовых задач. Остальные задачи предназначены для решения самостоятельно или под контролем преподавателя в аудитории. Большинство предлагаемых заданий иллюстрируют теоретические методы термодинамики и статистической физики, но некоторые могут представлять и самостоятельный интерес.

Авторы надеются, что студенты, полностью проработавшие данное по-

собою, будут обладать необходимым минимумом знаний методов классической статистической физики и термодинамики.

Ниже приведены некоторые физические постоянные, знание которых полезно при решении задач.

В системе единиц СИ:

<i>масса электрона</i>	$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг,
<i>масса протона</i>	$m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг,
<i>постоянная Планка</i>	$\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с,
<i>число Авогадро</i>	$N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль,
<i>постоянная Больцмана</i>	$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град,
<i>универсальная газовая постоянная</i>	$R = kN_0 = 8,31$ Дж/(моль·град).

Во внесистемных единицах:

<i>масса электрона</i>	$m_e = 0,511$ МэВ,
<i>масса протона</i>	$m_p = 938$ МэВ,
<i>постоянная Планка</i>	$\hbar = 6,58 \cdot 10^{-22}$ МэВ·с,
<i>постоянная Больцмана</i>	$k = 8,62 \cdot 10^{-11}$ МэВ/град.

# 1. Основные сведения из теории вероятностей

## Определение вероятности

Если какое-то событие происходит  $n$  раз из полного числа испытаний  $N$ , то *вероятность* определяется как предел отношения числа благоприятных событий  $n$  к полному числу событий (некоторой однородной группы испытаний)  $N$  при условии, что число испытаний в этой группе стремится к бесконечности, то есть

$$W = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}. \quad (1.1)$$

В физике случайная величина часто изменяется с течением времени. Тогда, например, вероятность некоторого состояния системы можно записать в виде:

$$W = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}, \quad (1.2)$$

где  $\Delta t$  – время пребывания системы в данном состоянии, а  $T$  – полное время наблюдения. Если случайная величина  $x$  меняется непрерывно, то вероятность  $dW(x)$  того, что случайная величина может принимать значения от  $x$  до  $x+dx$ , зависит, во-первых, от самого значения  $x$ , то есть является некоторой функцией  $f(x)$ , а, во-вторых, пропорциональна ширине интервала значений  $dx$ , то есть

$$dW(x) = f(x)dx. \quad (1.3)$$

Совокупность всех значений вероятностей данной случайной величины образует *распределение* этой случайной величины, которое определяется функцией  $f(x)$ . Эта функция представляет собой плотность вероятности и часто также называется функцией распределения вероятности.

Из определения вероятности следует, что

$$0 \leq W \leq 1. \quad (1.4)$$

Событие, вероятность которого равна единице, называется *достоверным*.

Очень часто приходится по вероятностям отдельных событий определять вероятности более сложных событий. Для этого существуют две общие теоремы теории вероятностей – *теорема сложения и теорема умножения вероятностей*.

### Теорема сложения вероятностей

Пусть сложное событие заключается в наступлении либо события  $A$ , либо события  $B$ , которые, в свою очередь, являются несовместимыми событиями. Тогда вероятность сложного события выразится как сумма вероятностей отдельных событий:

$$W(A \text{ либо } B) = W(A) + W(B). \quad (1.5)$$

В случае непрерывной функции распределения, если нас интересует вероятность того, что случайная величина будет находиться либо в интервале  $[x_1, x_1+dx_1]$ , либо в интервале  $[x_2, x_2 + dx_2]$ , будем иметь:

$$dW(x_1, \text{ либо } x_2) = dW(x_1) + dW(x_2) = f(x_1)dx_1 + f(x_2)dx_2. \quad (1.6)$$

Эта теорема, очевидно, может быть обобщена на любое число несовместимых событий.

Вероятность того, что непрерывная случайная величина принимает одно из значений в интервале от  $x_1$  до  $x_2$ , по теореме сложения вероятностей определяется как

$$W(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dW(x) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (1.7)$$

Очевидно, что вероятность найти случайную величину во всем интервале её возможных значений представляет достоверное событие. Поэтому

$$\int dW(x) = \int f(x)dx = 1. \quad (1.8)$$

Интегрирование ведется по всей области изменения переменной  $x$ .

Это равенство называется *условием нормировки функции распределения*. Оно и используется для нахождения произвольной константы, входящей в функцию распределения вероятностей.

### Теорема умножения вероятностей

Иногда некоторое событие может произойти только при условии, что произойдет другое событие. Вероятность такого сложного события в этом случае называется *условной вероятностью*. Условная вероятность события  $A$  при условии выпадения события  $B$  определяется по формуле

$$W(A \text{ при условии } B) = W(A) \cdot W(B). \quad (1.9)$$

Точно так же вероятность сложного события, заключающегося в том, что одновременно имеют место два *независимых* события  $A$  и  $B$ , определяется через произведение вероятностей  $W(A)$  и  $W(B)$  отдельных *независимых* событий  $A$  и  $B$  по формуле

$$W(A \text{ и } B) = W(A) \cdot W(B). \quad (1.10)$$

В случае непрерывных независимых величин  $x$  и  $y$  вероятность сложного события, заключающегося в том, что случайная величина  $x$  принимает значение в интервале от  $x$  до  $x+dx$  и одновременно случайная величина  $y$  — значение в интервале от  $y$  до  $y+dy$ , определяется произведением вероятностей

$$dW(x, y) = dW(x)dW(y) = f(x)f(y)dx dy. \quad (1.11)$$

Среднее значение некоторой функции  $F(x)$  от дискретной случайной величины  $x_i$  определяется следующим образом:

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \sum_i F(x_i)W_i, \quad (1.12)$$

для непрерывной случайной величины  $x$ :

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \int_X F(x)dW(x) = \int_X F(x)f(x)dx. \quad (1.13)$$

Для оценки масштаба возможного отличия случайной величины от своего среднего значения используется так называемое *среднее квадратичное отклонение*, или средний квадрат отклонения (*дисперсия* случайной величины). Дисперсия определяется по формулам:

$$\overline{\Delta x^2} = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 W_i \quad (\text{для дискретной случайной величины}), \quad (1.14)$$

$$\overline{\Delta x^2} = \int (x - \bar{x})^2 f(x)dx \quad (\text{для непрерывной случайной величины}). \quad (1.15)$$

Таким образом, зная закон распределения случайной величины, можно определить все интересующие нас её характеристики. Поэтому одной из основных задач статистической физики является отыскание законов и функций распределения тех или иных физических случайных величин в различных физических системах.

### Пример 1

Идеальный газ, состоящий из  $N$  молекул, находится в сосуде с объемом  $V$ . Определить вероятность того, что в заданном объеме  $v$  ( $v \ll V$ ) будет содержаться в данный момент точно  $n$  молекул. Рассмотреть предельные случаи:

- а)  $n \ll N, N \rightarrow \infty$ ,
- б)  $n \gg 1, \Delta n = n - \bar{n} \ll \bar{n}$ .

### Решение:

Вероятность того, что в объеме  $v$  находится одна молекула, равна  $P_1^{(v)} = v/V$ . Вероятность найти  $n$  молекул в объеме  $v$  одновременно будет  $P_n(v) = (v/V)^n$ . Необходимо учесть также, что остальные  $N - n$  молекул будут вне указанного объема. Тогда  $P_n(v) \sim (v/V)^n (1 - v/V)^{N-n}$ . Учитывая, что в объеме  $v$  могут быть обнаружены любые из  $N$  молекул, необходимо  $P_n(v)$  увеличить в  $C_N^n = N!/(n!(N-n)!)$  раз, равному числу



способов, которыми можно выбрать  $n$  произвольных молекул из общего числа  $N$ . Окончательно получаем:

$$P_n(v) = C_N^n \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}.$$

Рассмотрим теперь предельные случаи.

а) Введем  $\bar{n} = N(v/V)$ . Тогда величину  $P_n(v)$  можно записать в виде:

$$\begin{aligned} P(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \\ &= \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}. \end{aligned}$$

Принимая во внимание малость  $n$  по сравнению с  $N$  и переходя к пределу  $N \rightarrow \infty$ , получим:

$$\begin{aligned} P(n) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N^n}{n!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \\ &= \frac{(\bar{n})^n}{n!} \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N = \frac{(\bar{n})^n}{n!} e^{-\bar{n}}. \end{aligned}$$

Это *распределение Пуассона*.

б) Учитывая  $n \gg 1$  и принимая во внимание формулу Стирлинга:  $\ln n! \approx n \ln n - n$ , получим:

$$\begin{aligned} \ln P(n) &= n \ln \bar{n} - \bar{n} - \ln n! = n \ln \bar{n} - \bar{n} + n - n \ln n = \\ &= -n \ln \frac{n}{\bar{n}} + \Delta n = -(\Delta n + \bar{n}) \ln \left(1 + \frac{\Delta n}{\bar{n}}\right) + \Delta n. \end{aligned}$$

Так как по условию задачи  $\Delta n/\bar{n} \ll 1$ , то логарифм можно разложить в ряд, что приведет к следующему результату:

$$\ln P(n) = -(\Delta n + \bar{n}) \left(\frac{\Delta n}{\bar{n}} - \frac{(\Delta n)^2}{2\bar{n}^2}\right) + \Delta n = -\frac{\Delta n^2}{2\bar{n}}.$$

Отсюда:

$$P(n) = C \exp\left(-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}}\right).$$

Теперь, нормируя эту вероятность условием:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(n)dn = 1,$$

находим, что

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} \quad \text{и} \quad P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}}.$$

Полученное выражение называется *распределением Гаусса*.

### Задачи для самостоятельного решения

1-1. Рассмотреть следующие распределения:

а) равномерное распределение:

$$W(x) = \begin{cases} C, & a \leq x \leq b, \\ 0, & x < a, x > b. \end{cases}$$

б) экспоненциальное распределение:

$$W(x) = Ce^{-\alpha x}, \quad x \geq 0;$$

в) распределение Гаусса:

$$W(x) = Ce^{-\alpha x^2}, \quad -\infty < x < \infty.$$

Найти нормировочную константу  $C$  и вычислить  $\bar{x}$ ,  $\overline{x^2}$ .

Ответ:

а)  $C = 1/(b - a)$ ,  $\bar{x} = (a + b)/2$ ,  $\overline{x^2} = (a^2 + ab + b^2)/3$ ;

б)  $C = \alpha$ ,  $\bar{x} = 1/\alpha$ ,  $\overline{x^2} = 2/\alpha^2$ ;

в)  $C = \sqrt{\alpha/\pi}$ ,  $\bar{x} = 0$ ,  $\overline{x^2} = 1/2\alpha$ .

1-2. Система характеризуется распределением вероятности  $dw(x, y) = Cxy dx dy$ , где  $0 \leq x \leq a$  и  $0 \leq y \leq b$ . Нормировать распределение, найти вероятность того, что  $x$  лежит в интервале от  $x$  до  $x + dx$  и вычислить  $\bar{y}$ .

Ответ:

$$C = \frac{4}{a^2b^2}, \quad dw(x) = \frac{2}{x^2}xdx, \quad \bar{y} = \frac{2}{3}b.$$

1-3. Система характеризуется распределением:

$$dw(x, y) = Ce^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy, \quad \alpha > 0.$$

Считая, что областями изменения  $x$  и  $y$  являются  $[-\infty, \infty]$ , определить  $\overline{x^2}$ .

Ответ:  $\overline{x^2} = 1/2 \alpha$ .

1-4. Получить выражение для вероятности найти гармонически колеблющуюся точку в определенном интервале  $dx$  на линии колебания между крайними значениями  $A$  и  $-A$ .

1-5. Доказать, что для случайной величины  $x$  вероятность события, при котором  $x > a$ , удовлетворяет неравенству:

$$w(x > a) \leq \frac{\overline{x^2}}{a^2}.$$

Рекомендуемая литература:

[3, гл.1,§2], [7, ч.3,гл.1,§2], [6, гл.2,§§1–6].

## 2. Термодинамика

Термодинамика является наукой феноменологической, то есть исходящей из опыта, при этом она позволяет установить многие из свойств макроскопических тел, не прибегая к представлениям об их атомно–молекулярном строении. Поэтому выводы термодинамики будут универсальны и справедливы для произвольных систем. Основанные на практическом опыте представления об особенностях термодинамического равновесия систем принимаются в термодинамике в качестве постулатов, опираясь на которые изучают как свойства равновесных систем, так и закономерности их приближения к состоянию равновесия.

### ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 1. Постулат существования состояния термодинамического равновесия

*Изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самостоятельно выйти из него не может.*

Основанием для принятия этого постулата является тот факт, что самопроизвольные отклонения макроскопической системы от состояния равновесия тем меньше, чем больше частиц в системе. Так как число частиц в макросистемах велико, такими отклонениями (их называют *флуктуациями*) в термодинамике пренебрегают.

#### 2. Постулат существования температуры

Все равновесные внутренние параметры являются функциями внешних параметров и температуры. Температура, таким образом, является термодинамически равновесным параметром, так как существует только у термодинамически равновесных систем, притом у таких, части которых не взаимодействуют друг с другом (то есть энергия взаимодействия частей много меньше их внутренней энергии). Последнее позволяет считать энергию термодинамических систем аддитивной величиной.

### 3. Первое начало термодинамики

В нём отражен закон сохранения энергии в тепловых процессах:

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (2.1)$$

где  $\delta Q$  — количество тепла, сообщенное системе,  $dU$  — изменение внутренней энергии системы,  $\delta W$  — работа, совершенная системой.

Первое начало термодинамики устанавливает, что внутренняя энергия системы является однозначной функцией её состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

В отличие от  $U$ , величины  $W$  и  $Q$  не являются функциями состояния системы (их дифференциалы не полные), а характеризуют процесс, происходящий в системе.

В общем случае при изменении  $n$  внешних параметров работа системы равна:

$$\delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i, \quad (2.2)$$

где  $A_i$  — сопряженная внешнему параметру  $a_i$  обобщенная сила, являющаяся при равновесии функцией внешних параметров  $a_i$  и температуры  $T$ .

Поскольку состояние системы определяется внешними параметрами  $a_i$  и температурой  $T$ , то (2.1) с учетом (2.2) можно представить в виде:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \sum_i \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i \right] da_i. \quad (2.3)$$

Как следует из (2.1), уравнение первого начала термодинамики позволяет определить внутреннюю энергию  $U$  только с точностью до аддитивной постоянной, зависящей от выбора начального состояния.

### 4. Второе начало термодинамики

Оно устанавливает существование у всякой равновесной системы другой однозначной функции состояния — энтропии ( $S$ ), которая, однако, в отличие от внутренней энергии не изменяется у изолированной

системы при равновесных процессах и всегда возрастает при неравновесных процессах. Второе начало определяет энтропию следующим образом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.4)$$

Это соотношение представляет собой математическую формулировку второго начала термодинамики для равновесных процессов. Интегральным уравнением для равновесных круговых процессов является равенство Клаузиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.5)$$

Для незамкнутых систем, произвольным образом обменивающихся энергией с окружающей средой, имеет место неравенство:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.6)$$

Комбинируя (2.6) и (2.1), можно написать для общего случая произвольных процессов в незамкнутых системах основное термодинамическое неравенство:

$$T dS \geq dU + \delta W, \quad (2.7)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак неравенства – к необратимым.

### 5. Третье начало термодинамики (постулат Нернста)

Оно устанавливает поведение энтропии при низких ( $T \rightarrow 0$ ) температурах и гласит: *по мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе  $T = 0$  принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину.* Важным следствием из третьего начала является недостижимость нулевой температуры. По своему содержанию это положение эквивалентно третьему началу.

## МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Начала термодинамики являются основой для исследования физических явлений в макроскопических телах. Их применение осуществляется двумя способами: методом круговых процессов (циклов) и методом термодинамических потенциалов.

## 1. МЕТОД ЦИКЛОВ

Метод циклов заключается в том, что для установления закономерностей протекания того или иного процесса рассматривается подходящим образом подобранный обратимый цикл и к этому циклу применяются первое и второе начала термодинамики:

$$\oint \delta Q = W, \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.8)$$

С помощью этих уравнений удастся найти искомую закономерность, если выбранный цикл позволяет вычислить необходимые величины, входящие в эти уравнения для всех элементов цикла. В большинстве случаев исследуемую систему мысленно заставляют совершать цикл Карно, состоящий из двух изотермических и двух адиабатных процессов. При этом используют первую теорему Карно о независимости коэффициента полезного действия (КПД) цикла от природы рабочего вещества. Поэтому полученное с помощью уравнений (2.8) выражение для к.п.д. цикла в данной конкретной задаче приравнивают отношению  $(T_1 - T_2)/T_1$  и из полученного равенства определяют необходимую зависимость.

### Циклические процессы

Название процесса	Ур-е проц-са	Работа в процессе	Тепло, сообщенное в процессе	Теплоемкость
Изохорный	$V = const$	$W = 0$	$Q = C_V \cdot (T_2 - T_1)$	$C_V$
Изобарный	$P = const$	$W = P \cdot (V_2 - V_1)$	$Q = C_P \cdot (T_2 - T_1)$	$C_P$
Изотермический	$T = const$	$W = PT \cdot \ln(P_1/P_2)$	$Q = W$	$C_T = +\infty$ при $dV > 0$ , $C_T = -\infty$ при $dV < 0$
Адиабатический	$\delta Q = 0$	$W = (P_1V_1 - P_2V_2)/(\gamma - 1)$	$Q = 0$	$C_W = 0$

$\gamma$  – отношение удельных теплоемкостей  $C_P/C_V$ .

### Пример 2

Найти методом циклов зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры.

**Решение:**

Заставим жидкую пленку совершать цикл Карно. Изобразим цикл на плоскости  $S, \sigma$  ( $S$  – поверхность пленки,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения).

На рисунке:  $1 \rightarrow 2$  – изотермическое растяжение, требующее подвода тепла  $Q_1$ . При адиабатном растяжении ( $2 \rightarrow 3$ ) температура понижается на  $dT$ , поверхностное натяжение при этом увеличивается на  $d\sigma$ . Затем пленка изотермически сжимается ( $3 \rightarrow 4$ ), отдавая тепло  $Q_2$  и адиабатно сжимается до состояния 1. Работа  $W$ , совершенная пленкой за цикл, равна  $Q_1 - Q_2$  и отрицательна, так как производится над пленкой:  $W = -(S_1 - S_2)d\sigma$ . По определению, КПД цикла  $\eta = W/Q = -((S_2 - S_1)/Q_1)d\sigma$ , а, так как пленка совершает цикл Карно, то  $\eta = (T - (T - dT))/T = dT/T$ . Приравнивая эти два выражения, получаем

$$\frac{(S_1 - S_2)d\sigma}{T} = \frac{dT}{T}, \text{ откуда } \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_S = -\frac{Q_1}{S_2 - S_1} \frac{1}{T}.$$

Здесь  $Q_1/(S_2 - S_1) = -r$  – теплота изотермического образования единицы поверхности пленки, поэтому

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_S = -\frac{r}{T}.$$

**Пример 3**

Определить КПД теплового двигателя, работающего по циклу Отто (см. рисунок). Рабочее тело – идеальный газ.

(1–2) – адиабатическое сжатие, (2–3) – изохорное нагревание, (3–4) – адиабатическое расширение, (4–1) – изохорное охлаждение.

**Решение:**

На первом этапе рассчитаем работу на участках адиабаты:

$$A_1 = \frac{1}{\gamma - 1}(V_2 P_3 - V_1 P_4) - \text{работа, совершаемая газом на участке (3-4),}$$

$$A_2 = \frac{1}{\gamma - 1}(V_1 P_1 - V_2 P_2) - \text{работа, совершаемая над газом на участке (1-3),}$$

$$\gamma = C_P / C_V.$$

Теперь определим количество теплоты  $Q_1$ , полученное системой при изохорном нагревании:

$$Q = C_V(T_3 - T_2) = \frac{R}{\gamma - 1} \left( \frac{P_3 V_2}{R} - \frac{P_2 V_2}{R} \right) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_3 - P_2) V_2.$$

КПД теплового двигателя равен отношению полезной работы  $A_1 + A_2$  к полученной от нагревателя теплоте  $Q_1$ :

$$\eta = \frac{A_1 + A_2}{Q_1} = \frac{V_2(P_3 - P_2) + V_1(P_1 - P_4)}{(P_3 - P_2)V_2} = 1 + \frac{V_1(P_1 - P_4)}{V_2(P_3 - P_2)}.$$

Так как  $P_3 V_2^\gamma = P_4 V_1^\gamma$  и  $P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ , то  $(P_3 - P_2) V_2^\gamma = (P_4 - P_1) V_1^\gamma$ . Следовательно

$$\eta = 1 - \varepsilon \cdot \varepsilon^{-\gamma} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}. \quad (\varepsilon = V_1/V_2).$$

**Задачи для самостоятельного решения**

2-1. Определить КПД теплового двигателя, работающего по циклу Дизеля (см. рисунок).



(1–2) – адиабатическое сжатие, (3–4) – адиабатическое расширение.

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}, \quad \rho = \frac{V_3}{V_2}.$$

Ответ:

$$\eta = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}.$$

2-2. Определить КПД теплового двигателя, работающего по следующему циклу:

$T_1$  – максимальная температура,  $T_2$  – минимальная температура, (3 – 1) – изотермическое расширение.

2-3. Показать, что для квазистатического адиабатического процесса, совершаемого идеальным газом, справедливо соотношение  $PV^\gamma = const$  (уравнение Пуассона), и определить работу при переходе газа из состояния  $(P_1V_1)$  в  $(P_2V_2)$ , считая удельную теплоемкость постоянной ( $\gamma = C_P/C_V$ ).

2-4. Доказать, что изотерма не может дважды пересекать адиабату.

2-5. Рассмотреть цикл Карно и показать, что КПД определяется температурами нагревателя и холодильника.

## 2. МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Метод термодинамических потенциалов, или метод характеристических функций, развитый В.Гиббсом, исходит из основного уравнения термодинамики:

$$TdS = dU + \sum A_i da_i. \quad (2.9)$$

Это уравнение позволяет для системы в различных условиях ввести соответствующие функции состояния, называемые термодинамическими потенциалами. Дифференциалы этих функций состояния по определению должны быть полными. Тем самым хорошо известные в математике соотношения между частными производными в термодинамике приобретают вид физических законов, далеко не всегда очевидных с точки зрения экспериментальной физики. Рассмотрим вначале простые системы

( когда переход из одного состояния в другое вызван изменением одной обобщенной координаты. Для простоты будем считать  $a = V$ ,  $A = P$ ). Полученные результаты легко обобщаются на случай произвольного числа обобщенных координат. Соотношение (2.9) принимает вид:

$$T dS = dU + P dV. \quad (2.10)$$

Это уравнение связывает пять величин:  $S, T, U, P$  и  $V$ . Для определения состояния простой системы достаточно двух параметров. Таким образом, чтобы из пяти перечисленных величин оставить независимыми только две, к уравнению (2.10) необходимо добавить еще два уравнения – калорическое и термическое: первое определяет взаимозависимость параметров  $P, V$  и  $T$ , второе — зависимость внутренней энергии  $U$  от параметров  $V$  и  $T$ . Таким образом,

$$\text{калорическое ур-е: } f(P, V, T) = 0, \quad \text{термическое ур-е: } U = U(V, T). \quad (2.11)$$

Обычно в качестве независимых переменных при описании свойств систем в отсутствии внешних полей и с неизменным числом частиц выбирают две из четырех величин  $P, V, T, S$ : а)  $S, V$ ; б)  $T, V$ ; в)  $S, P$ ; г)  $T, P$ .

Для каждой такой пары  $(x_1, x_2)$  существует функция состояния  $\varphi(x_1, x_2)$ , дифференциал которой полный и может быть преобразован к виду, не содержащему производной  $\partial\varphi/\partial x_i$ . Это и есть *термодинамический потенциал* системы (или *характеристическая функция*).

### Основные термодинамические потенциалы.

а)  $U = U(S, V)$  – энергия системы как функция переменных  $S, V$  :

$$dU = T dS - P dV. \quad (2.12)$$

б) Свободная энергия  $F = U - TS$  в переменных  $V, T$  :

$$dF = -S dT - P dV. \quad (2.13)$$

в) Энтальпия (тепловая функция) в переменных  $S, P$  :

$$I = U + PV, \quad dI = T dS + V dP. \quad (2.14)$$

г) Термодинамический потенциал Гиббса в переменных  $P, T$  :

$$\Phi = F + PV, \quad d\Phi = -S dT + V dP. \quad (2.15)$$

Из этих соотношений и определения полного дифференциала

$$d\varphi(x_1, x_2) = \left( \frac{\partial\varphi}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left( \frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2$$

следует связь производных  $\partial\varphi/\partial x_i$  с термодинамическими параметрами системы:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V; \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (2.16)$$

$$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S; \quad T = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (2.17)$$

Из равенства смешанных производных:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_2 \partial x_1}$$

и формул (2.16—2.17) вытекают так называемые *соотношения Максвелла*:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V; & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P; & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Использование соотношений (2.12—2.18) для расчетов характеристик системы и составляет содержание метода термодинамических потенциалов.

Все термодинамические потенциалы являются, во-первых, аддитивными и однозначными функциями состояния и, во-вторых, их убыль при соответствующих условиях определяет работу системы против действующих на нее сил. Кроме того, термодинамические потенциалы позволяют с помощью основного неравенства термодинамики установить общие условия равновесия и устойчивости систем при определенных условиях. Различные термодинамические потенциалы связаны между собой так, что если известен один из них, то можно найти и другие. При этом внутренняя энергия  $U$  связана со свободной энергией  $F$  соотношением:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (\text{уравнение Гиббса-Гельмгольца}). \quad (2.19)$$

Очевидно, что:

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)_V. \quad (2.20)$$

Подчеркнем, что приведенные соотношения устанавливают лишь связь между различными термодинамическими параметрами и их производными. Для применения к конкретной системе необходимо знание

хотя бы одной из характеристических функций (в "своих" переменных) или других соотношений, связывающих параметры системы (например, уравнения состояния  $P = P(V, T)$ ). Эти данные не могут быть получены в рамках термодинамики и берутся из опыта или рассчитываются методами статистической физики.

#### Пример 4

Считая известным уравнение Ван-дер-Ваальса (для одного моля газа)  $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ ,  $a$  и  $b$  – постоянные, определить: а) энтропию  $S$ , б) энергию  $U$  (калорическое уравнение), в) коэффициент теплового расширения  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ , г) разность теплоемкостей  $C_P - C_V$ , д) уравнение адиабаты, е) свободную энергию  $F$  и работу, совершаемую газом при изотермическом расширении от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ . При расчетах считать, что теплоемкость газа  $C_V$  не зависит от температуры.

#### Решение:

Перепишем исходное уравнение в виде:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.21)$$

Отсюда легко найти следующие производные, которые понадобятся далее:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}. \quad (2.22)$$

Идея дальнейшего решения состоит в использовании этих соотношений и равенства  $\partial C_V/\partial T = 0$  (данного в условии задачи) для расчета термодинамических параметров газа с учетом формул (2.9-2.20).

а) Рассматриваем энтропию как функцию переменных  $V$  и  $T$ :  $S = S(V, T)$ . Тогда для  $dS$  имеем:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT. \quad (2.23)$$

Если бы мы знали явную зависимость производных  $\partial S/\partial V$  и  $\partial S/\partial T$  от  $V$  и  $T$ , то могли бы рассматривать это как дифференциальное уравнение для  $S$  и, проинтегрировав его, найти  $S(V, T)$ . Для нахождения  $(\partial S/\partial V)_T$  воспользуемся соотношением Максвелла (2.18), из которого при учете (2.22) находим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}. \quad (2.24)$$

Производную  $(\partial S/\partial T)_V$  с учетом определения дифференциала энтропии согласно второму началу термодинамики  $\delta Q = TdS$  можно выразить через теплоемкость при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (2.25)$$

Теперь нужно найти зависимость  $C_V$  от  $V$  и  $T$ . Но по условию задачи  $\partial C_V/\partial T = 0$  (для реальных газов это хорошо подтверждается экспериментально в широком диапазоне температур), поэтому остается лишь выяснить возможную зависимость  $C_V$  от  $V$ . Подставим в (2.23) найденные значения производных (2.24), (2.25):

$$dS = \frac{R}{V-b}dV + \frac{C_V}{T}dT. \quad (2.26)$$

Из условия, что  $dS$  есть полный дифференциал, следует равенство смешанных производных, а именно:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V-b}\right) = 0, \quad \text{то есть } \frac{\partial C_V}{\partial V} = 0. \quad (2.27)$$

Таким образом, в нашей задаче  $C_V$  является постоянной величиной, которая считается известной. Теперь уравнение (2.26) легко интегрируется:

$$S = R \ln(V-b) + C_V \ln T + S_0, \quad (2.28)$$

$S_0$  – постоянная интегрирования. Обычно интересует лишь изменение энтропии, так что конкретное значение  $S_0$  несущественно. Если известно значение  $S = S_0$  для заданных значений  $T = T_0$  и  $V = V_0$ , то вместо (2.28) можно записать:

$$S - S_0 = R \ln \frac{V-b}{V_0-b} + C_V \ln \frac{T}{T_0}. \quad (2.29)$$

б) Для вычисления энергии  $U$  воспользуемся уже полученным выражением для  $S$ . Подставляя в (2.10) выражение для  $dS$  (2.26), имеем:

$$dU = C_V dT + \frac{RT}{V-b}dV - PdV.$$

Выражая здесь  $P$  через  $V$  и  $T$  согласно (2.21), получаем для  $U$  легко интегрируемое выражение:

$$dU = C_V dT + a \frac{dV}{V^2},$$

откуда следует

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0. \quad (2.30)$$

Здесь первый член — кинетическая энергия теплового движения (такая же, как для идеального газа), а второй — потенциальная энергия взаимного притяжения молекул (константа  $a$  как раз и характеризует величину сил притяжения, так называемых *сил Ван-дер-Ваальса*).

в) Важными характеристиками термодинамической системы являются коэффициенты теплового расширения  $\alpha = (\partial V/\partial T)_P/V$ , термического давления  $\beta = (\partial P/\partial T)_V/P$  и изотермического сжатия  $\kappa_T = -(\partial V/\partial P)_T/V$ . Вычислим величину  $\alpha$  (относительно  $\beta$  и  $\kappa_T$  см. задачу 2-12). Для этого выразим из (2.21)  $T$  через  $P$  и  $V$ :

$$T = \frac{1}{R} \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)$$

и продифференцируем это равенство по  $V$  (при  $P = const$ )

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{R} \left( P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right),$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P^{-1} = \frac{R}{\left( PV - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2} \right)}.$$

Заметим, что для идеального газа ( $a = b = 0$ ), отсюда получается известная формула  $\alpha = T^{-1}$ .

г) Для вычисления разности  $C_P - C_V$  запишем первое начало термодинамики в переменных  $(V, T)$ :

$$\delta Q = dU + PdV = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + PdV =$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV.$$

Перейдем теперь к новым независимым переменным  $(P, T)$ , для чего необходимо сделать замену в дифференциале  $dV$ :

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

и, кроме того, заметим, что  $(\partial U/\partial T)_V = C_V$ . Подставим полученные выражения в  $\delta Q$  и выделим множитель перед  $dT$ , который представляет собой  $(\partial Q/\partial T)_P = C_P$ . Теперь можем записать соотношение:

$$C_P - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Учитывая полученные ранее результаты для внутренней энергии и коэффициента теплового расширения:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V,$$

окончательно имеем:

$$C_P - C_V = \frac{\left( P + \frac{a}{V^2} \right) R V}{P V - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2}}. \quad (2.31)$$

Для идеального газа отсюда следует *уравнение Майера*:  $C_P - C_V = R$ .

д) Если процесс в системе происходит при постоянном значении одного из параметров  $S, P, V, T$ , то уравнение состояния связывает лишь две из трех независимых величин  $P, V, T$ . Если процесс адиабатический ( $\delta Q = 0 \rightarrow S = const$ ), то соответствующее уравнение называется *уравнением адиабаты*. Формальное дифференциальное уравнение адиабаты  $dS = 0$  в нашем случае (см. (2.26)) дает:

$$\frac{R}{V-b} dV + \frac{C_V}{T} dT = 0.$$

Отсюда получаем:

$$R \ln(V-b) + C_V \ln T = const,$$

или, потенцируя,

$$(V-b)^R T^{C_V} = const, \quad T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = const. \quad (2.32)$$

Для идеального газа (2.32) переходит в *уравнение Пуассона* :

$$P V^\gamma = const, \quad \gamma = C_P/C_V.$$

Задание: получить уравнение адиабаты в переменных  $P, V$ .

г) Согласно определению свободной энергии  $F$  из (2.11) имеем:

$$F = U - TS = C_V T - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) - C_V T \ln T + U_0 - TS_0.$$

Проверить самостоятельно, что в соответствии с (2.11)  $-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  снова дает уравнение состояния (2.21).

Из (2.11) следует, что при изотермическом расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  работа, совершаемая газом, дается изменением (убылью) свободной энергии. Действительно:

$$W_T = \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} (dF)_T = [F(V_1) - F(V_2)]_T,$$

для сил Ван-дер-Ваальса получаем:

$$W_T = a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}.$$

Отметим, что для идеального газа  $W_T = RT \ln(V_2/V_1)$  больше, чем  $W_T$ .

### Задачи для самостоятельного решения

2-6. Показать, что выражения для элементарной работы  $\delta W$  и количества теплоты  $\delta Q$  не являются полными дифференциалами.

2-7. Пусть реальный газ описывается уравнением Дитеричи:

$$\left( P + \frac{a}{V^{5/2}} \right) (V - b) = RT,$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические постоянные. Найти те же характеристики, что и в примере 4 (считать, что  $\partial C_V / \partial T = 0$ ).

2-8. Пользуясь соотношениями Максвелла, показать, что

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V.$$

2-9. Доказать, что в равновесном состоянии для любой обобщенной силы  $A = A(a, T)$ , соответствующей сопряженному внешнему параметру  $a$ , имеет место соотношение:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial A} \right)_a \left( \frac{\partial A}{\partial a} \right)_T \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A = -1.$$



2-10. Доказать соотношения:

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

2-11. Найти изменение температуры газа Ван-дер-Ваальса при свободном расширении (в пустоту) от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  (процесс Гей-Люссака).

2-12. Для газа Ван-дер-Ваальса вычислить коэффициенты изотермического сжатия  $\kappa_T = -(\partial V / \partial P)_T / V$  и термического давления  $\beta = (\partial P / \partial T)_V / P$ , а также проверить выполнение общего термодинамического соотношения  $\alpha = \kappa_T \beta P$  ( $\alpha$  определено в примере 4).

Рекомендуемая литература:

[2, гл.4, §§2–4], [4, гл.1, §§1–12, 18], [5, гл.1–5], [7, ч.3, гл.4, §§23–31].

### 3. Механическое и статистическое описание макросистем

#### МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МАКРОСИСТЕМ

Статистическая физика в отличие от термодинамики исходит из определенных модельных представлений о микроскопическом строении вещества. Вследствие этого ее выводы уже не являются универсальными, и справедливы в рамках той или иной микроскопической модели. Можно сказать, что статфизика – это микроскопическая физика макроскопических систем. Зная законы поведения и характеристики микрочастиц, составляющих систему, надо получить характеристики всей системы в целом. В принципе возможны два подхода к описанию состояния макросистем: механический и статистический.

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  ( $N \sim 10^{23}$ ) частиц. Очевидно, что с точки зрения классической механики ее микроскопическое состояние определяется заданием  $Nf$  обобщенных координат и  $Nf$  обобщенных импульсов ( $f$  – число степеней свободы каждой частицы системы). Эволюцию системы во времени можно определить, используя уравнения движения в гамильтоновой форме (канонические уравнения):

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k}, \\ \dot{p}_k &= -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \end{aligned} \right\} k = 1, 2, \dots, Nf. \quad (3.1)$$

Здесь  $H = H(q, p)$  — функция Гамильтона системы. Среднее (по времени) значение любой физической величины  $\mathcal{F}$ , являющейся функцией  $q$  и  $p$ , определяется как:

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \bar{\mathcal{F}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{F}(q(t), p(t), t) dt. \quad (3.2)$$

Такой подход к описанию макросистем может представляться вполне естественным, тем более, что в теоретической механике были разработаны методы решения задач о движении систем многих частиц. Однако для любого физически интересного случая мы имеем  $2Nf$  уравнений, решение которых наталкивается на серьезные трудности, связанные с невозможностью корректного задания начальных условий. Все это указывает на бесперспективность чисто механического подхода к описанию макросистем. К тому же в системах, состоящих из большого числа частиц, проявляются закономерности, которые не могут быть сведены к чисто механическим, так как они обусловлены статистическим характером поведения частиц в системе. Естественно, что для описания этих специфически новых явлений необходимы новые методы. И все же механический подход позволяет ввести ряд понятий, полезных для статистического метода: фазовое пространство, фазовые точки, поверхности и др.

## ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО И ЕГО ЭЛЕМЕНТЫ

Определим фазовое пространство как  $2Nf$  – мерное геометрическое пространство, координатами которого являются  $Nf$  обобщенных координат и  $Nf$  обобщенных импульсов. Любое возможное микросостояние системы изобразится тогда точкой в этом фазовом пространстве. Изменение микросостояния системы со временем может быть представлено в фазовом пространстве некоторой линией, так называемой *фазовой траекторией*. Очевидно, что фазовая траектория не может самопересекаться (при заданных начальных условиях решение должно быть однозначным). Таким образом, через одну точку фазового пространства может проходить только одна фазовая траектория.

### Пример 5

Построить фазовую траекторию линейного гармонического осциллятора (частота –  $\omega$ , энергия –  $E$ , масса –  $m$ ).

**Решение:**

При построении фазовых траекторий для консервативных систем можно использовать два подхода.

Первый способ:

Функция Гамильтона в нашем случае имеет вид:

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2.$$

На основе канонических уравнений (3.1) можно получить уравнение движения системы:

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad \text{где } \omega = \sqrt{k/m}.$$

Решение этого уравнения можно представить в виде:

$$q(t) = A \sin(\omega t + \alpha), \quad p(t) = mA\omega \cos(\omega t + \alpha).$$

$A$  и  $\alpha$  — постоянные интегрирования. Исключив из полученных формул параметрическую зависимость от времени, получим искомую фазовую траекторию:

$$\left(\frac{q}{A}\right)^2 + \left(\frac{p}{mA\omega}\right)^2 = 1.$$

Таким образом, фазовая траектория гармонического осциллятора представляет собой эллипс с полуосями равными  $A$  и  $mA\omega$ . Энергия осциллятора постоянна и равна:

$$E = \frac{p^2(t)}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2(t)}{2} = \frac{kA^2}{2},$$

следовательно  $A = \sqrt{2E/k}$ .

Второй способ:

Он основан на том, что полная энергия системы  $E$  — интеграл движения, следовательно для любого момента времени  $t$  выполняется соотношение  $H(q, p) = E$ , откуда получаем:

$$\left(\frac{q(t)}{q_0}\right)^2 + \left(\frac{p(t)}{p_0}\right)^2 = 1.$$

Это уравнение эллипса с полуосями:  $q_0 = \sqrt{(2E)/(m\omega)^2}$  и  $p_0 = \sqrt{2mE}$ . Для консервативных систем этот метод является более предпочтительным, так как не требует составления и решения уравнений движения.

### Пример 6

Определить фазовую траекторию тела массы  $m$ , которое движется в постоянном гравитационном поле из точки  $z_0$  с начальной скоростью  $v_0$ , направленной вертикально вверх.

### Решение:

Система является консервативной, следовательно для нахождения фазовой траектории удобнее использовать второй способ, основанный на законе сохранения полной энергии:

$$\frac{p_0^2}{2m} + mgz_0 = \frac{p^2}{2m} + mgz, \quad \text{где } p_0 = mv_0.$$

Отсюда получаем:

$$z = \frac{p_0^2 - p^2}{2m^2g} + z_0.$$

Очевидно, что фазовая траектория является параболой, которая представлена на рисунке.

### Пример 7

Найти фазовую траекторию частицы массы  $m$ , движущейся в вязкой жидкости с трением, пропорциональным скорости:  $F = -\kappa\dot{q}$ . В начальный момент времени ( $t = 0$ ) частица находилась в точке с координатами  $(q_0, p_0)$ .

**Решение:**

В данном случае имеет место диссипация энергии, поэтому для нахождения фазовой траектории применяем первый способ. Решение уравнения движения  $\ddot{q} + (\varkappa/m)\dot{q} = 0$  ищем в виде  $q(t) = \exp(kt)$ . Составив и решив характеристическое уравнение, получаем два значения:  $k_1 = 0$  и  $k_2 = -\varkappa/m$ . Таким образом, общее решение уравнения движения можно записать как:

$$q(t) = C_1 e^{-(\varkappa/m)t} + C_2.$$

Константы  $C_1$  и  $C_2$  ищем из начальных условий. Получаем:

$$C_1 = -\frac{p_0}{\varkappa}, \quad C_2 = q_0 + \frac{p_0}{\varkappa}.$$

Окончательно для решения уравнения движения имеем:

$$q(t) = q_0 + \frac{p_0}{\varkappa} - \frac{p_0}{\varkappa} e^{-\frac{\varkappa t}{m}}, \quad p(t) = p_0 e^{-\frac{\varkappa t}{m}}.$$

Исключив время  $t$  из системы этих уравнений, получаем уравнение фазовой траектории, которая является прямой линией и представлена на рисунке:

$$p_0 - p = \varkappa(q - q_0), \quad \text{где } \operatorname{tg} \alpha = \varkappa.$$

**Задачи для самостоятельного решения**

- 3-1. Найти фазовую траекторию для частицы с массой  $m$  и зарядом  $e$ , помещенной в однородное электрическое поле напряженности  $\varepsilon$ .
- 3-2. Начертить фазовую траекторию частицы, движущейся с постоянной скоростью в направлении, перпендикулярном зеркально отражающим стенкам ящика. Размеры ящика в направлении движения  $2a$ .
- 3-3. Определить и начертить фазовую траекторию частицы с массой  $m$  и электрическим зарядом  $e$ , движущейся в поле неподвижного заряда  $e_1$ .

Начальное расстояние  $r_0$ , начальная скорость  $v_0 = 0$ . Рассмотреть случаи  $e \cdot e_1 > 0$  и  $e \cdot e_1 < 0$ .

3-4. Определить и начертить фазовую траекторию для физического маятника массы  $m$ , момент инерции которого  $I$  и приведенная длина  $L$ . Рассмотреть три случая:

$$1) E_0 > 2mgL; \quad 2) E_0 = 2mgL; \quad 3) E_0 < 2mgL.$$

( $E_0$  – начальная энергия маятника).

Часто все координаты фазового пространства бывают связаны некоторым соотношением  $f(q, p) = 0$ . Очевидно, что это соотношение задает поверхность (фазовую поверхность, гиперповерхность) в фазовом пространстве. Важным случаем является гиперповерхность энергии, задаваемая уравнением (например, оно появляется, если система изолирована):

$$H(q, p) = E \quad (E - \text{полная энергия системы}). \quad (3.3)$$

Давая приращение  $\Delta q_i$  и  $\Delta p_i$  обобщенным координатам  $q_i$  и обобщенным импульсам  $p_i (i = 1, 2, \dots, Nf)$ , получим элемент объема в фазовом пространстве:

$$\Delta \Gamma \equiv \Delta q \Delta p = \prod_{i=1}^{Nf} \Delta q_i \Delta p_i.$$

Учет соотношения неопределенностей Гейзенберга позволяет ввести в фазовом пространстве минимальный объем  $\Delta \Gamma_0$ :

$$\Delta \Gamma_0 = (2\pi\hbar)^{Nf}. \quad (3.4)$$

Именно он с учетом квантовой механики соответствует одному состоянию и заменяет тем самым фазовую точку. Тогда, очевидно, величина  $g = \Delta \Gamma / \Delta \Gamma_0$  будет представлять собой число возможных состояний в фазовом объеме  $\Delta \Gamma$ .

В общем случае величина фазового объема дается соотношением:

$$\Gamma = \int_{(f(q,p)=0)} dq dp \equiv \int_{(f(q,p)=0)} \prod_{i=1}^{Nf} dq_i dp_i, \quad (3.5)$$

где подразумевается, что интегрирование ограничено замкнутой гиперповерхностью  $f(q, p) = 0$ .

## ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ

Часто важно знать, как меняется со временем элемент фазового объема. Это необходимо выяснить, потому что вероятность нахождения фазовой точки, изображающей состояние системы, в элементе фазового объема  $d\Gamma$  пропорциональна его величине. Если рассматриваемые системы замкнуты, то есть подчиняются каноническим уравнениям Гамильтона, то оказывается, что число точек в единице фазового объема фазового пространства при его движении остается неизменным. В этом смысл теоремы Лиувилля о сохранении фазового объема: *фазовый объем, составленный из одних и тех же фазовых точек, с течением времени не меняется.* Форма фазового объема при этом может искажаться.

Для сокращения формул вся совокупность канонических переменных  $(q_1, q_2, \dots, q_{Nf}; p_1, p_2, \dots, p_{Nf})$  будет обозначаться одним символом  $(X)$ , полагая

$$q_k = X_k, \quad p_k = X_{Nf+k}, \quad (k = 1, 2, \dots, Nf). \quad (3.6)$$

Пусть фазовые точки  $X^0$ , заключенные в фазовую гиперповерхность  $G_0$ , образуют в начальный момент  $t = 0$  фазовый объем

$$\Gamma^{(0)} = \int_{G_0} dX^0. \quad (3.7)$$

В последующий момент времени  $t$  гиперповерхность  $G_0$  деформируется в гиперповерхность  $G_t$  и ограниченный ею объем  $\Gamma_t$  равен

$$\Gamma_{(t)} = \int_{G_t} dX^t = \int_{G_0} D(t) dX^0, \quad (3.8)$$

где  $D(t) = \det \|\partial X_i^t / \partial X_j^0\|$  – функциональный определитель (якобиан) преобразования координат  $X^0$  к  $X^t$ . Если  $|D(0)| = |D(t)| = 1$ , то  $\Gamma_t = \Gamma_0$ , в противном случае фазовый объем не сохраняется.

**Пример 8**

Проверить выполнение теоремы Лиувилля для случая упруго сталкивающихся шаров с массами  $m_1$  и  $m_2$ , движущихся по одной прямой.

**Решение:**

При упругом столкновении шаров выполняются законы сохранения энергии и импульса:

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{p_1'^2}{2m_1} + \frac{p_2'^2}{2m_2},$$

$$p_1 + p_2 = p'_1 + p'_2.$$

Выразим  $p'_1$  и  $p'_2$  через начальные импульсы  $p_1$  и  $p_2$ , для чего преобразуем первое равенство к следующему виду:

$$m_2(p_1 - p'_1)(p_1 + p'_1) = m_1(p'_2 - p_2)(p_2 + p'_2).$$

Учитывая, что из второго равенства  $p_1 - p'_1 = p'_2 - p_2$ , получим систему уравнений, которую легко разрешить относительно  $p'_1$  и  $p'_2$ :

$$\begin{cases} m_2(p_1 + p'_1) = m_1(p_2 + p'_2), \\ p_1 + p_2 = p'_1 + p'_2. \end{cases}$$

Отсюда найдем:

$$p'_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} p_1 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} p_2,$$

$$p'_2 = -\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} p_2 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} p_1.$$

Очевидно, что:

$$\frac{\partial p'_i}{\partial q_j} = 0, \quad \frac{\partial q'_i}{\partial q_j} = \delta_{i,j}.$$

Составим якобиан преобразования координат

$$\begin{aligned} D &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} & \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \\ 0 & 0 & \frac{2m_2}{m_1 + m_2} & -\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = \\ &= -\frac{(m_1 - m_2)^2 + 4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} = -1. \end{aligned}$$

Так как  $|D(t)| = 1$ , теорема Лиувилля выполняется.

### Пример 9

Проверить теорему Лиувилля для линейного гармонического осциллятора, движущегося с малым трением ( $F = -\varkappa\dot{q}$ ,  $\omega \gg \varkappa/m$ ).



**Решение:**

Запишем уравнение движения:

$$m\ddot{q} = -kq - \varkappa\dot{q} \quad \text{или} \quad \ddot{q} + \frac{\varkappa}{m}\dot{q} + \omega^2 q = 0.$$

Здесь  $\omega = \sqrt{k/m}$ . Решение этого дифференциального уравнения ищем в виде:  $q(t) = C \exp(\alpha t)$ .

Получаем характеристическое уравнение:  $\alpha^2 + (\varkappa/m)\alpha + \omega^2 = 0$ , для которого находим корни:

$$\alpha = -\frac{\varkappa}{2m} \pm \sqrt{\frac{\varkappa^2}{4m^2} - \omega^2} \approx -\frac{\varkappa}{2m} \pm i\omega, \quad \text{так как } \omega \gg \varkappa/m.$$

Следовательно, решение уравнения движения можно записать в виде:

$$q(t) = e^{(-\frac{\varkappa t}{2m})}(A \sin \omega t + B \cos \omega t),$$

$$p(t) = m e^{(-\frac{\varkappa t}{2m})} \left[ (A\omega \cos \omega t - B\omega \sin \omega t) - \frac{\varkappa}{2m} (A \sin \omega t + B \cos \omega t) \right].$$

Учитывая, что трение мало, вторым слагаемым в  $p(t)$  можно пренебречь. Начальные условия  $q(t) = q_0$  и  $p(t) = p_0$  дают возможность определить константы  $A$  и  $B$ :  $A = p_0/(m\omega)$ ,  $B = q_0$ .

**Задачи для самостоятельного решения**

3-5. Проверить теорему Лиувилля для частицы, движущейся: а) по инерции; б) равноускоренно.

3-6. Проверить теорему Лиувилля для частицы массы  $m$ , движущейся в вязкой жидкости с трением, пропорциональным скорости ( $F = -\varkappa\dot{q}$ ).

3-7. Проверить теорему Лиувилля для частиц в постоянном поле тяжести, для которых в начальный момент времени фазовые точки составляли треугольник с вершинами  $A(z_0, p_0)$ ,  $B(z_0 + a, p_0)$ ,  $C(z_0, p_0 + b)$ .

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ**

Определим макроскопическое состояние системы как определенный набор тех или иных термодинамических параметров, величины которых найдены из эксперимента. В статистическом методе изначально не ставят цель указать, какое конкретно микросостояние  $(q, p)$  данной системы соответствует ее заданному макросостоянию. Вместо этого пытаются

"угадать" *вероятность* того или иного микросостояния  $(q, p)$  в системе с определенным набором параметров, то есть задать фазовое распределение  $W(q, p)$  (кратко его часто называют *распределением*). Оказывается, что такие распределения могут быть найдены, причем вид их универсален и определяется лишь способом выделения системы из окружающей среды. Именно в этом проявляются закономерности нового типа — статистические, которые имеют место только в макросистемах с числом частиц порядка числа Авогадро (пример — известное из молекулярной физики распределение Максвелла).

Статистический метод заключается в использовании распределения  $W(q, p)$  и конкретной атомно–молекулярной модели системы для расчета ее термодинамических характеристик методами теории вероятностей. Хотя по своей сути статистическое описание носит вероятностный характер, рассчитанные на основе статистического метода термодинамические характеристики системы обладают высокой точностью. Это есть следствие макроскопичности системы, то есть большого числа частиц в ней, благодаря чему количественные характеристики отклонения от средних значений оказываются пренебрежимо малыми.

Считая распределение  $W(q, p)$  известным, перечислим его основные свойства.

1. Распределение должно быть нормировано:

$$\int W(q, p) dq dp = 1. \quad (3.9)$$

Интеграл берется по всему фазовому пространству. Отсюда находится нормировочная константа распределения.

2. Вид распределения не должен зависеть от конкретного состояния любой из подсистем, он определяется влиянием всего окружения *в целом*.

3. Вид распределения не зависит от конкретного начального состояния рассматриваемой подсистемы.

4. Если исследуемую систему разделить на две части (подсистемы), то имеет место статистическая независимость:

$$W(q_1, p_1; q_2, p_2) = W(q_1, p_1) W(q_2, p_2). \quad (3.10)$$

Статистическая независимость означает, что состояние, в котором находится одна из подсистем, не влияет на вероятности различных состояний других подсистем.

5. *Эргодическая гипотеза*. На эксперименте среднее значение физической величины  $\mathcal{F} = \mathcal{F}(q(t), p(t))$  определяется как среднее по времени

(см. формулу (3.2)). При статистическом описании вместо среднего по времени вычисляется среднее по совокупности систем, взятых в один момент времени:

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \overline{\mathcal{F}} = \int_{(q,p)} \mathcal{F}(q,p) W(q,p) dq dp.$$

Предположение о тождественности средних по времени и средних по ансамблю до сих пор не имеет строгого доказательства и носит название *эргодической гипотезы*. Для эргодичных систем, у которых  $\overline{\mathcal{F}_t} = \overline{\mathcal{F}} = \overline{\mathcal{F}}$ , фазовая вероятность зависит от  $q$  и  $p$  только через функцию Гамильтона, то есть

$$W(q,p) = W\{H(q,p)\}.$$

Как уже отмечалось, вид функции распределения зависит от типа термодинамической системы, или – с макроскопической точки зрения – от характера связи системы с внешними телами. Наибольший интерес представляют два вида систем – *адиабатически изолированные*, имеющие строго определенную энергию  $E$ , и *изотермические*, находящиеся в контакте с термостатом определенной температуры  $T$ . Соответствующие этим системам статистические ансамбли называются *микроканоническим* и *каноническим*. Ниже будут рассмотрены их свойства на конкретных примерах.

Рекомендуемая литература:

[2, гл.1,§3], [3, гл.2,§§4–6], [4, гл.4,§§40–43], [6, гл.5,§§1–6].

## 4. Микроканоническое распределение

Рассмотрим изолированную систему, имеющую строго определенную энергию  $E$ , то есть

$$H(q,p,a) = E = const. \quad (4.1)$$

Здесь  $a$  – совокупность внешних параметров, необходимых для задания макросостояния конкретной системы. Принимается, что каждое микросостояние, принадлежащее микроканоническому ансамблю, реализуется с одной и той же вероятностью (постулат равновероятности), следовательно

$$W(q,p) = \begin{cases} const, & \text{при } H(q,p,a) = E, \\ 0, & \text{при } H(q,p,a) \neq E. \end{cases} \quad (4.2)$$

Фазовая вероятность, удовлетворяющая условиям (4.2), в нашем случае может быть выражена через  $\delta$ -функцию Дирака:

$$W(q, p) = \frac{1}{g(E, a)} \delta\{E - H(q, p, a)\}. \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) называется микроканоническим распределением Гиббса. Величина  $g(E, a)$  определяется из условия нормировки и представляет собой *статистический вес*, то есть число состояний системы, приходящееся на единичный интервал энергии. Для определения  $g(E, a)$  требуется определить число состояний  $\Gamma(E, a)$  системы с полной энергией  $H(q, p, a) \leq E$  (объем фазового пространства, заключенный внутри гиперповерхности энергии  $H(q, p, a) = E$ ):

$$\Gamma(E, a) = \int_{\{H(q,p,a) \leq E\}} \frac{dqdp}{N!(2\pi\hbar)^{Nf}}. \quad (4.4)$$

Тогда

$$g(E, a) = \left( \frac{\partial \Gamma(E, a)}{\partial E} \right)_a. \quad (4.5)$$

Отметим, что интегрирование по фазовому пространству в классической статистике проводится с введением обезразмеривающего множителя  $[N!(2\pi\hbar)^{Nf}]^{-1}$ , как это и сделано в формуле (4.4). Этот множитель при классическом рассмотрении отражает проявление квантовых законов в движении отдельных частиц. Здесь  $(2\pi\hbar)^{Nf}$  есть минимальный объем в фазовом пространстве размерности  $2Nf$ , связанный с соотношением неопределенностей при переходе к квазиклассическому приближению (смотри формулу (3.4)). Множитель  $1/N!$  отражает неразличимость тождественных частиц. Действительно,  $N!$  классических состояний, возникающих при перестановке частиц, соответствующих данной фазовой точке, должны быть тождественны друг другу (принцип тождественности в квантовой теории).

Энтропия и температура изолированной системы определяются выражениями:

$$S = k \cdot \ln \Gamma; \quad T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}. \quad (4.6)$$

Для адиабатически изолированных систем справедливо соотношение:

$$\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial a_i} \right)_E = \bar{A}_i g(E, a), \quad (4.7)$$

где  $\bar{A}_i = -\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial a_i}\right)}$  – обобщенная сила, соответствующая параметру  $a_i$ . Для простых систем, полагая  $a = V$ ,  $\bar{A} = P$  (давление), из (4.6) получаем:

$$P = \frac{1}{g(E, a)} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_E = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_E / \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_V. \quad (4.8)$$

Это уравнение можно рассматривать как уравнение состояния системы. Таким образом, величина  $\Gamma(E, a)$ , определяемая соотношением (4.3), является основной расчетной характеристикой изолированных систем. Однако ее вычисление в большинстве случаев наталкивается на серьезные математические трудности.

### Пример 10

Найти фазовый объем частицы массы  $m$ , свободно движущейся в объеме  $V$ .

### Решение:

Частица имеет три степени свободы, поэтому для фазового объема  $\Gamma$  запишем:

$$\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\{H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \leq E\}} dp_x dp_y dp_z \int_V dx dy dz.$$

Вначале проводится интегрирование по пространственным координатам  $x, y$  и  $z$ , которые дают объем  $V$ . Для интегрирования по проекциям импульсов  $p_x, p_y$  и  $p_z$  необходимо найти объем сферы радиуса  $R = \sqrt{2mE}$ . В результате получим:

$$\Gamma = \frac{4}{3(2\pi\hbar)^3} \pi (2mE)^{3/2} V.$$

### Пример 11

Найти фазовый объем  $\Gamma$  для двухатомной молекулы, свободно движущейся в объеме  $V$  с энергией  $E$ .

### Решение:

На первом этапе получим функцию Гамильтона для двухатомной молекулы. Ее движение можно разбить на два независимых: свободное движение центра тяжести молекулы с массой  $m = m_1 + m_2$ , которое характеризуется координатами  $x, y$  и  $z$ , и движение пространственного ротатора

с приведенной массой  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  и моментом инерции  $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$  (где  $r$  – расстояние между атомами в молекуле), которое описывается углами  $\theta$  и  $\varphi$ . Таким образом, система имеет 5 степеней свободы. Запишем кинетическую энергию  $T = \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$  в сферических координатах. Получим:  $T = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta) = T_r + T_{\theta, \varphi}$ , где

$$T_{\theta, \varphi} = \frac{p_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{p_\varphi^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta}.$$

Здесь  $p_\theta$  и  $p_\varphi$  – обобщенные импульсы:

$$p_\theta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta},$$

$$p_\varphi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}.$$

В нашем случае  $T_{\theta, \varphi}$  – часть кинетической энергии, соответствующая вращению ротатора. Добавив сюда слагаемое, которое описывает поступательное движение молекулы, получим полную функцию Гамильтона системы:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}.$$

Теперь можно приступить к расчету фазового объема  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^5} \int_{H \leq E} dx dy dz d\varphi d\theta dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi.$$

Сделаем замену переменных:  $\frac{p_x^2}{2mE} = P_1^2$ ,  $\frac{p_y^2}{2mE} = P_2^2$ ,  $\frac{p_z^2}{2mE} = P_3^2$ ,  $\frac{p_\theta^2}{2IE} = P_4^2$ ,  $\frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta E} = P_5^2$ . При этом сразу можно провести интегрирование по  $x, y, z$  и  $\varphi$ . В результате получим:

$$\Gamma = \frac{2\pi V (2mE)^{3/2} 2IE}{(2\pi\hbar)^5} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{\sum_i P_i^2 \leq 1} \prod_{i=1}^5 dP_i.$$

Объем гиперсферы размерности  $n = 5$  и единичного радиуса равен: (см. пункт 3 математического дополнения)

$$V_5 = \frac{\pi^{5/2}}{\Gamma(7/2)}.$$

Окончательно получим:

$$\Gamma = \frac{8\pi V(2m)^{3/2} I(\pi E)^{5/2}}{\Gamma(7/2)(2\pi\hbar)^5}.$$

### Пример 12

Рассчитать энтропию и получить уравнение состояния адиабатически изолированного идеального газа из  $N$  молекул с энергией  $E$ . Газ заключен в объеме  $V$ .

### Решение:

а) Конкретизируем набор обобщенных координат и импульсов

$$x_i, y_i, z_i, p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i} \quad (i = 1, \dots, N).$$

б) Записываем функцию Гамильтона

$$H(q, p, a) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + \sum_{i=1}^N U(x_i, y_i, z_i),$$

где:

$$U(x, y) = \begin{cases} U(x, y) = 0, & \text{если } (x_i, y_i, z_i) \in V, \\ \infty, & \text{если } (x_i, y_i, z_i) \notin V. \end{cases}$$

в) Рассчитываем фазовый объем  $\Gamma$  :

$$\Gamma = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int_{\{H(q,p,a) \leq E\}} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}.$$

Интегрирование по координатам дает объем  $V^N$ . Объем в пространстве импульсов ограничен поверхностью

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) = E.$$

Это сфера размерности  $3N$  и радиуса  $R = \sqrt{2mE}$ . Она занимает объем:

$$V_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{\frac{3N}{2}}.$$

В результате фазовый объем

$$\Gamma = \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1) N! (2\pi\hbar)^{3N}} V^N.$$

### Задачи для самостоятельного решения

4-1. Найти фазовый объем  $\Gamma$  для следующих систем:

а) – для линейного гармонического осциллятора с энергией  $E$  и зарядом  $e$ , помещенного в однородное электрическое поле напряженности  $\varepsilon$ .

б) – для релятивистской частицы, движущейся в объеме  $V$  и обладающей энергией  $E$  ( $E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$ ).

4-2. Найти энтропию и температуру для изолированной системы  $N$  невзаимодействующих линейных гармонических осцилляторов (частоты осцилляторов одинаковы и равны  $\omega$ ). Указание: провести замену переменных в интеграле, определяющем  $\Gamma$ , сведя условие интегрирования к уравнению гиперсферы.

4-3. Найти величину статистического веса для изолированной системы  $N$  невзаимодействующих линейных гармонических осцилляторов, помещенных в однородное электрическое поле напряженности  $\varepsilon$  (частота осциллятора  $\omega$ , заряд  $e$ , масса  $m$ .)

4-4. Найти энтропию и уравнение состояния для изолированного двухатомного идеального газа  $N$  молекул, заключенного в объеме  $V$ . Каждую молекулу считать ротатором с моментом инерции  $I$  и массой  $m$ .

Рекомендуемая литература:

[2, гл.2,§2], [3, гл.2,§§10], [4, гл.4,§46].

## 5. Каноническое распределение Гиббса

Каноническое распределение наиболее часто используется в реальных приложениях классической статистической физики. Это объясняется двумя причинами: во-первых, каноническое распределение описывает систему при постоянной температуре, а это условие наиболее просто осуществить на эксперименте; во-вторых, оно значительно удобнее для математических преобразований.



Пусть исследуемая система может обмениваться энергией при  $T = \text{const}$  с большой системой (термостатом). Общую систему можем считать изолированной и для ее описания использовать микроканоническое распределение. Если обозначить через  $\{q, p\}$  и  $\{Q, P\}$  обобщенные координаты и импульсы исследуемой системы и термостата соответственно, то распределение для изотермической системы может быть получено на основании теоремы сложения вероятностей из микроканонического распределения:

$$W(q, p) = \int_{(Q, P)} \frac{1}{g(E, a)} \delta \{E - H(q, p; Q, P)\} dQ dP. \quad (5.1)$$

Полученное распределение называется каноническим и имеет вид:

$$W(q, p) = \frac{1}{Z} \exp \left( -\frac{H(q, p, a)}{kT} \right) = \exp \left( \frac{F - H(q, p, a)}{kT} \right). \quad (5.2)$$

Напомним, что  $q$  и  $p$  – совокупность координат и импульсов *всех* частиц, составляющих систему.  $H(q, p, a)$  – функция Гамильтона *всей* системы.  $F = F(a, T)$  – свободная энергия системы.  $Z$  – интеграл состояния системы, определяемый из условия нормировки:

$$Z = \int_{(q, p)} \exp \left( -\frac{H(q, p, a)}{kT} \right) \frac{dq dp}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}}. \quad (5.3)$$

Интегрирование ведется по всем возможным значениям координат и импульсов. Интеграл состояния  $Z$  представляет собой основную расчетную характеристику изотермической системы. Вычислив  $Z$ , можно определить основные термодинамические характеристики системы:

<i>Свободная энергия</i>	$F = -kT \ln Z$	
<i>Энтропия</i>	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \left( \ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)$	
<i>Энергия системы</i>	$U \equiv \bar{E} = F + T \cdot S = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$	
<i>Обобщенная сила</i>	$\bar{A}_i = -\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_T = kT \frac{\partial}{\partial a_i} \ln Z$	(5.4)
<i>Теплоемкость</i>	$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$	
<i>Уравнение состояния</i>	$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	

Заметим, что множитель  $\left[ N!(2\pi\hbar)^{Nf} \right]^{-1}$ , как это следует из (5.4), не влияет на термодинамические характеристики системы и при расчетах может быть опущен.

Среднее значение любой физической величины  $\mathcal{F}(q, p, a)$  по каноническому ансамблю рассчитывается как

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \bar{\mathcal{F}} = \int_{(q,p)} \mathcal{F} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(q, p, a)}{kT}\right) \frac{dq dp}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}}. \quad (5.5)$$

### Пример 13

Двухатомный газ из  $N$  молекул ( $M$  – масса молекулы,  $I$  – момент инерции) находится в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Найти интеграл состояния  $Z$ , уравнение состояния, внутреннюю энергию и теплоемкость.

### Решение:

Так как газ является идеальным, то можно рассчитать интеграл состояния для одной молекулы  $Z_i$ , а затем перейти к величине  $Z_N$ :

$$Z_i = \int e^{-\frac{H_i}{kT}} dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi \frac{dx dy dz}{(2\pi\hbar)^5},$$

где

$$H_i = \frac{M(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)}{2} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}.$$

Проводя последовательное интегрирование, получим:

$$\begin{aligned} Z_i &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^5} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2MkT}} dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_\theta^2}{2IkT}} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2IkT \sin^2 \theta}} dp_\varphi = \\ &= \frac{V(2\pi MkT)^{3/2} (2\pi IkT)^{1/2} 2\pi}{(2\pi\hbar)^{5N}} \int_0^\pi (2\pi IkT \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta = \\ &= \frac{8\pi^2 IV}{(2\pi\hbar)^5} (kT)^{\frac{5}{2}} (2\pi M)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned}$$

Мы воспользовались выражением для интеграла Пуассона (пункт 2 математического дополнения). Тогда

$$Z_N = \frac{Z_i^N}{N!} = \frac{(8\pi^2 IV)^N (kT)^{\frac{5N}{2}} (2\pi M)^{\frac{3N}{2}}}{N! (2\pi\hbar)^{5N}}.$$

Получим уравнение состояния:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \text{ где } F \text{ – свободная энергия,}$$

$$F = -kT \ln Z.$$

Отсюда

$$P = NkT/V, \quad PV = NkT.$$

Внутренняя энергия системы равна:

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{5}{2} NkT.$$

Для теплоемкости газа  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$  получаем:  $C_V = \frac{5}{2} Nk$ .

### Пример 14

Цилиндр высотой  $H$  с основанием радиуса  $R$  заполнен идеальным газом и вращается с угловой скоростью  $\Omega$  относительно оси, перпендикулярной основанию и проходящей через его центр. Определить интеграл состояния газа в цилиндре, если общее число молекул газа в нем  $N$ , а масса отдельной молекулы  $m$ .

### Решение:

При вращении цилиндра вокруг оси  $Z$  со скоростью  $\vec{\Omega}$  все молекулы газа в системе отсчета, связанной с цилиндром, закручиваются в противоположном направлении и приобретают добавку к скорости. Получаем  $\vec{v}' = \vec{v} - [\vec{\Omega}, \vec{r}']$ . Здесь  $\vec{v}'$  и  $\vec{r}'$  – соответственно скорости и координаты относительно вращающегося цилиндра,  $\vec{v}$  – скорости в неподвижной системе координат.

Построим функцию Гамильтона  $i$ -й частицы газа в координатах, связанных с цилиндром:

$$H_i(\vec{r}', \vec{p}') = \vec{p}' \vec{v}' - \mathcal{L}_i(\vec{v}', \vec{r}'),$$

$$\text{где } \vec{p}' = \frac{\partial \mathcal{L}(\vec{v}', \vec{r}')}{\partial \vec{v}'}$$

Функция Лагранжа в неподвижной системе координат имеет вид:

$$\mathcal{L}_i = \frac{mv^2}{2} = \frac{m(\vec{v}' + [\vec{\Omega}, \vec{r}'])^2}{2}.$$

Тогда для  $H(\vec{r}', \vec{p}')$  получим:

$$H_i(\vec{r}', \vec{p}') = \frac{mv'^2}{2} - \frac{m}{2} \left[ \vec{\Omega}, \vec{r}' \right]^2.$$

Зная функцию Гамильтона, приступаем к расчету интеграла состояния  $Z_i$ :

$$Z_i = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^H \int_0^R \int_0^{2\pi} e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2kTm}} dp_x dp_y dp_z e^{\frac{m}{2kT}(\Omega\rho)^2} \rho \frac{d\rho d\varphi dz}{(2\pi\hbar)^3}.$$

По пространственным переменным интегрирование проводится в цилиндрической системе координат. Получаем:

$$\begin{aligned} Z_i &= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi HkT}{m\Omega^2} \left( e^{\frac{m}{2kT}\Omega^2 R^2} - 1 \right) = \\ &= \frac{Z_0}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2kT}{m\Omega^2 R^2} \left( e^{\frac{m}{2kT}\Omega^2 R^2} - 1 \right), \end{aligned}$$

где  $Z_0 = (2\pi mkT)^{3/2} \pi R^2 H$  – интеграл состояния в неподвижной системе координат.

$$F = F_0 - NkT \ln \left[ \frac{2kT}{m\Omega^2 R^2} \left( e^{\frac{m}{2kT}\Omega^2 R^2} - 1 \right) \right],$$

$$\bar{E} = E_0 + NkT - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2 \left( 1 - e^{\frac{m}{2kT}\Omega^2 R^2} \right)}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

5-1. Вычислить свободную энергию, внутреннюю энергию, энтропию и теплоемкость  $C_V$  для системы  $N$  несвязанных линейных гармонических осцилляторов, находящихся при температуре  $T$ .

5-2. Вычислить свободную и внутреннюю энергию для негармонического линейного осциллятора с потенциальной энергией  $U = \beta x^4$ .

5-3. Для изотермического одноатомного идеального газа из  $N$  молекул, заключенного в объеме  $V$ , вычислить свободную энергию, внутреннюю энергию, энтропию, теплоемкость  $C_V$  и получить уравнение состояния.

5-4. Найти внутреннюю энергию, теплоемкость  $C_V$  и уравнение состояния для идеального классического газа из  $N$  молекул в объеме

$V$ , молекулы которого имеют энергию, пропорциональную модулю импульса:  $H_i = c|\vec{p}_i|$ .

5-5. Найти свободную энергию, внутреннюю энергию и теплоемкость столба идеального газа высотой  $h$  и площадью  $S$ , находящегося в поле силы тяжести.

5-6. Для изотермической системы невзаимодействующих  $N$  линейных гармонических осцилляторов, помещенной в однородное электрическое поле напряженности  $\varepsilon$ , рассчитать свободную энергию, внутреннюю энергию и энтропию (частота осциллятора –  $\omega$ , заряд –  $e$ , масса –  $m$ ).

5-7. Вычислить интеграл состояний для двухатомного идеального газа, заключенного в объеме  $V$ , с учетом колебаний в молекулах. Колебания считать гармоническими и малыми, то есть  $|r - r_0| \ll r_0$ , где  $r_0$  – расстояние между атомами при равновесии.

5-8. Найти внутреннюю энергию и теплоемкость для системы  $N$  ангармонических осцилляторов с потенциальной энергией  $U = (m\omega^2 x^2)/2 + \beta x^4$ .

5-9. Вычислить интеграл состояний для идеального газа, состоящего из  $N$  двухатомных молекул с постоянным дипольным моментом  $\vec{p}_0$ , помещенного в постоянное электрическое поле напряженностью  $\varepsilon$ .

### КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА ПО ЭНЕРГИИ

В качестве переменной канонического распределения можно взять энергию  $E$  вместо  $(q, p)$ . Действительно, вероятность определенного значения координат и импульсов  $(q, p)$  в силу однозначности функции Гамильтона  $H(q, p)$  должна быть равна вероятности определенного значения энергии:

$$W(q, p) dq dp = W(E) dE, \quad (5.6)$$

$$dq dp = d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = g(E, a) dE, \quad (5.7)$$

отсюда

$$W(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) g(E, a), \quad (5.8)$$

где  $g(E, a)$  определяется соотношениями (4.4-4.5). Интеграл состояния в этих переменных имеет вид:

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) g(E, a) dE. \quad (5.9)$$

Каноническое распределение позволяет легко получить соотношения, используемые при расчете флуктуаций физических величин (*леммы*

Гиббса). Пусть  $\bar{U} = \overline{U(q, p, a)}$  – среднее от произвольной механической величины по каноническому ансамблю, тогда для  $\bar{U}$  справедливо соотношение:

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \overline{(U - \bar{U})(H - \bar{H})} \quad (5.10)$$

— первая лемма Гиббса,

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial a} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial a} = -\frac{1}{\theta} \overline{\left( \frac{\partial H}{\partial a} - \frac{\partial \bar{H}}{\partial a} \right) (U - \bar{U})} \quad (5.11)$$

— вторая лемма Гиббса. Здесь  $\theta = kT$ .

Каноническое распределение Гиббса позволяет доказать теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы и теорему о вириале.

$$\bar{K}_n = \frac{1}{2} \overline{p_n \frac{\partial H}{\partial p_n}} = \frac{kT}{2}, \quad (5.12)$$

то есть *средняя* кинетическая энергия, приходящаяся на каждую степень свободы, равна  $kT/2$ . *Средний* вириал одной степени свободы равен  $kT/2$ :

$$\frac{1}{2} \overline{q_n \frac{\partial H}{\partial q_n}} = \frac{kT}{2}. \quad (5.13)$$

Использование этой теоремы позволяет легче находить энергию и теплоемкости различных газов, твердых тел и т.д. Следует подчеркнуть, что при выводе этой теоремы использовалась классическая (нерелятивистская) связь энергии с импульсом. Поэтому для систем, частицы которых не подчиняются классическим законам, соотношения (5.12) и (5.13) не имеют места.

### Пример 15

Идеальный одноатомный газ, состоящий из  $N$  частиц, находится в термостате с температурой  $T$ . Найти вероятность того, что газ имеет полную энергию, значение которой находится в интервале от  $E$  до  $E+dE$ . Найти наиболее вероятное и среднее значение энергии.

### Решение:

Искомая вероятность равна:

$$dw(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) g(E) dE = w(E) dE, \quad (5.14)$$

то есть необходимо рассчитать  $Z$  и  $g(E)$ .  $g(E) = (\partial\Gamma/\partial E)_V$ , где фазовый объем для идеального одноатомного газа равен:

$$\Gamma = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} = C E^{\frac{3N}{2}}.$$

Здесь  $C = \frac{V^N (2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}$ , следовательно,

$$g(E) = C \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1}.$$

Интеграл состояния  $Z$  может быть получен из условия нормировки распределения (5.14):

$$Z = C \frac{3N}{2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1} dE = C \frac{3N}{2} (kT)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right).$$

Мы воспользовались определением гамма-функции (пункт 1 математического дополнения). Подставляем  $g(E)$  и  $Z$  в (5.14) :

$$\begin{aligned} dw(E) &= \frac{e^{-\frac{E}{kT}} C E^{\frac{3N}{2}-1} \frac{3N}{2}}{C \frac{3N}{2} (kT)^{\frac{3N}{2}} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} dE = \\ &= \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left(\frac{E}{kT}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{dE}{E}. \end{aligned}$$

Для нахождения наиболее вероятной энергии системы необходимо найти максимум плотности вероятности  $w(E)$  :

$$w'(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) (kT)^{\frac{3N}{2}}} E^{\frac{3N}{2}-2} \left(\frac{3N}{2} - 1 - \frac{E}{kT}\right) = 0,$$

следовательно, наиболее вероятная энергия системы равна:

$$E_{nv} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT \approx \frac{3N}{2} kT, \text{ т.к. } N \gg 1.$$

Для определения средней энергии необходимо рассчитать интеграл:

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E dw(E) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) (kT)^{\frac{3N}{2}}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}} dE =$$

$$= \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) (kT)^{\frac{3N}{2}}} (kT)^{\frac{3N}{2}+1} \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \frac{3}{2} NkT.$$

Видно, что  $E_{nv} = \langle E \rangle$ .

### Пример 16

Определить  $\langle E^n \rangle$  ( $n > 0$ ) для одноатомного идеального газа, состоящего из  $N$  частиц. Пользуясь полученным результатом, найти среднюю квадратичную  $\alpha = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$  и среднюю относительную  $\delta = \alpha / \langle E \rangle$  флуктуации энергии.

### Решение:

Для определения  $\langle E^n \rangle$  в соответствии с общим правилом проведем усреднение этой величины по распределению  $dw(E)$ , полученному в предыдущей задаче:

$$\begin{aligned} \langle E^n \rangle &= \int_0^{\infty} E^n dw(E) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) (kT)^{\frac{3N}{2}}} \int_0^{\infty} E^n e^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1} dE = \\ &= \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + n\right) (kT)^{\frac{3N}{2}+n}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) (kT)^{\frac{3N}{2}}} = (kT)^n \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + n\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}. \end{aligned}$$

Используя полученный результат, будем иметь:

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \\ &= kT \left[ \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 2\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} - \left[ \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \right]^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= kT \left[ \frac{3N}{2} \left( \frac{3N}{2} + 1 \right) - \left( \frac{3N}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = kT \sqrt{\frac{3N}{2}}. \end{aligned}$$

Относительная флуктуация  $\delta$ , учитывая, что средняя энергия идеального одноатомного газа  $\langle E \rangle = 3/2 NkT$ , равна:

$$\delta = \frac{\sqrt{3N/2} kT}{3/2 NkT} = \sqrt{2/3} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Этот результат может быть получен другим способом, если использовать первую лемму Гиббса. Полагая в формуле (5.10)  $U = H(q, p, a)$ , получаем:

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle, \quad \text{где } \langle H \rangle = \langle E \rangle$$



Таким образом, относительная флуктуация энергии равна:

$$\delta = \frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} = \frac{\theta}{\langle H \rangle} \sqrt{\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta}},$$

или, замечая, что  $\partial \langle H \rangle / \partial T = \partial \langle E \rangle / \partial T = C_V$ , имеем

$$\delta = \frac{kT}{\langle E \rangle} \sqrt{\frac{C_V}{k}}.$$

Подставив сюда  $\langle E \rangle = 3/2 NkT$  и теплоемкость для одноатомного идеального газа  $C_V = 3/2 Nk$ , окончательно получим:

$$\delta = \sqrt{2/3} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

### Пример 17

Рассмотрим произвольную механическую величину  $U(p, q, a)$ . Доказать, что выполняется соотношение:

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \overline{(U - \bar{U})(H - \bar{H})} \quad (\text{первая лемма Гиббса}).$$

### Решение:

Усредним величину  $U(p, q, a)$  по каноническому распределению:

$$\bar{U} = \int U(q, p, a) \exp\left(\frac{F - H(q, p, a)}{\theta}\right) dq dp.$$

Свободная энергия  $F$  при этом есть функция  $\theta$  и  $a$ . Продифференцируем  $\bar{U}$  по  $\theta$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{U}}{\partial \theta} &= \int U(q, p, a) \exp\left(\frac{F - H(q, p, a)}{kT}\right) \left[\frac{F'}{\theta} - \frac{F - H(q, p, a)}{\theta^2}\right] = \\ &= -\frac{1}{\theta^2} \overline{U(F - H(q, p, a))} + \frac{F'}{\theta} \bar{U} = -\frac{F \bar{U}}{\theta^2} + \frac{\bar{U} \bar{H}}{\theta^2} + \frac{F' \bar{U}}{\theta} = \frac{\bar{U} \bar{H}}{\theta^2} - \frac{\bar{U}}{\theta^2} (F - \theta F'). \end{aligned}$$

Учитывая соотношение Гиббса – Гельмгольца

$$F - \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} = \bar{E} = \bar{H},$$

получим

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} (\bar{U} \bar{H} - \bar{U} \bar{H}) = \frac{1}{\theta^2} \overline{(U - \bar{U})(H - \bar{H})},$$

что и требовалось доказать.

### Задачи для самостоятельного решения

5-10. Написать для линейного гармонического осциллятора каноническое распределение по энергии.

5-11. Найти вероятность данного значения энергии  $E$  для изотермической системы  $N$  невзаимодействующих линейных гармонических осцилляторов.

5-12. Найти вероятность данного значения энергии  $E$  для изотермического идеального двухатомного газа из  $N$  частиц в объеме  $V$ . Определить наиболее вероятное значение полной энергии и ее относительную флуктуацию.

5-13. Пользуясь теоремой о вириале, найти среднюю энергию частицы, движущейся во внешнем поле с потенциалом  $U(q) = \alpha q^{2n}$  ( $n$  – натуральное число).

Рекомендуемая литература:

[1, гл.3,§28], [2, гл.2,§3], [3, гл.3,§§11–14,17,18], [6, гл.6,§§2–4].

## 6. Большое каноническое распределение

Это распределение имеет место для изотермической системы с переменным числом частиц.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

Очень часто взаимодействие подсистемы с окружением не сводится к одному обмену энергией, но включает также и обмен частицами. В результате система может находиться в различных состояниях, отличающихся числом частиц  $N$ . Изменение энергии  $dU$  в этом случае должно содержать слагаемое, пропорциональное  $dN$ :

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (6.1)$$

Аналогичным образом изменятся и дифференциалы других термодинамических потенциалов:

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN, \quad (6.2)$$

$$dI = T dS + V dP + \mu dN, \quad (6.3)$$

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN. \quad (6.4)$$

Величина  $\mu$  характеризует изменение соответствующих характеристик системы в расчёте на одну частицу при увеличении или уменьшении числа частиц и называется *химическим потенциалом* системы. Поскольку дифференциалы (6.1-6.4) полные, для  $\mu$  можно записать:

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial I}{\partial N} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,P}. \quad (6.5)$$

В том случае, когда  $U = const$  и  $V = const$ , для  $\mu$  из (6.1) получаем:

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}. \quad (6.6)$$

Все термодинамические потенциалы – аддитивные функции, при изменении количества вещества (то есть  $N$ ) в некоторое число раз они изменяются во столько же раз. Рассмотрим термодинамический потенциал  $\Phi = \Phi(P, T, N)$ . Так как  $P$  и  $T$  постоянны при меняющемся числе частиц в системе (в случае, когда сохраняется общее термодинамическое равновесие), то из аддитивности  $\Phi$  следует:

$$\Phi(P, T, N) = N\varphi(P, T). \quad (6.7)$$

Подставляя это выражение в последнее равенство (6.5), получим:

$$\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P,T} = \varphi(P, T) = \Phi/N. \quad (6.8)$$

Таким образом: 1)  $\mu$ —"удельный"(отнесенный к одной частице) термодинамический потенциал Гиббса. Исходя из определения  $\Phi$ , можно записать:

$$\mu = \varphi(P, T) = u - sT + vP; \quad u = \frac{U}{N}; \quad s = \frac{S}{N}; \quad v = \frac{V}{N}; \quad (6.9)$$

$u, s, v$  – удельные энергия, энтропия и объем соответственно.

2) в переменных  $(P, T)$   $\mu$  не зависит от  $N$  (в других переменных зависимость  $\mu$  от  $N$  остается). Из соотношений (6.8) и (6.4) следует, что:

$$d\mu = -s dT + v dP. \quad (6.10)$$

Для описания систем с переменным числом частиц удобно ввести новый термодинамический потенциал  $\Omega = \Omega(V, T, \mu)$ , определив его как:

$$\Omega(V, T, \mu) = F - \mu N. \quad (6.11)$$

Из определений  $\Phi = F + PV$  и  $\Phi = \mu N$  получим:

$$\Omega = -PV. \quad (6.12)$$

Из (6.11) и (6.12) следует:

$$d\Omega = dF - \mu dN - N d\mu = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (6.13)$$

Величина  $\Omega$  в переменных  $(V, T, \mu)$  называется *большим термодинамическим потенциалом* (или  $\Omega$  – потенциалом). Поскольку дифференциал  $d\Omega$  – полный, то из (6.13) следует:

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}; \quad P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{S, \mu}; \quad N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T}. \quad (6.14)$$

В последнем выражении  $N$  следует понимать как  $\langle \bar{N} \rangle$  при статистическом описании систем.  $\Omega$ –потенциал может быть рассчитан только методами статистической физики.

В том случае, когда система содержит несколько сортов частиц  $N_i$ , в (6.13) следует заменить  $\mu dN$  на  $\sum_i \mu_i dN_i$ , где  $\mu_i = (\partial U / \partial N_i)_{S, V}$ . Аналогичным образом изменяются соотношения (6.7), (6.11).

Формально введенная величина  $\mu$  имеет важный физический смысл – химический потенциал определяет условия равновесия в системе с переменным числом частиц.

а) Если система находится в термостате и может обмениваться с ним частицами (так называемый "диффузионный контакт"), то условие равновесия есть:

$$T_{\text{сист.}} = T_{\text{терм.}}; \quad \mu_{\text{сист.}} = \mu_{\text{терм.}}. \quad (6.15)$$

б) Важным и часто встречающимся случаем равновесия является равновесие в системе, находящейся во внешнем поле сил. Если силы допускают введение потенциала  $U(\vec{r})$ , то энергию, отнесенную к одной частице, можно записать как:

$$u = u_0 + U(\vec{r}). \quad (6.16)$$

Соответственно химический потенциал системы приобретает вид:

$$\mu = \mu_0 + U(\vec{r}), \quad (6.17)$$

где  $\mu_0$  – химический потенциал системы в отсутствие поля  $U(\vec{r})$ .

Условие равновесия такой системы имеет вид:

$$\mu(\vec{r}) = \mu_0 + U(\vec{r}) = \text{const.} \quad (6.18)$$

Таким образом, во внешнем поле сил значение  $\mu_0$  оказывается переменным от точки к точке и равновесная система может оказаться физически неоднородной.

в) Если однокомпонентная система состоит из двух однородных фаз (жидкость – пар, вода – лед и т.д.) с химическими потенциалами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , то условием равновесия фаз будет:

$$T_1 = T_2; \quad P_1 = P_2; \quad \mu_1(P, T) = \mu_2(P, T). \quad (6.19)$$

### СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

В каждый момент времени система с переменным числом частиц будет содержать их фиксированное число. В следующий момент времени число частиц может измениться. Таких систем с фиксированным числом частиц будет бесконечно много.

Совокупность систем, соответствующих одной реальной системе с переменным числом частиц, составляет большой канонический ансамбль.

Вероятность обнаружения в системе  $N$  частиц с координатами и импульсами в интервалах  $q_N, q_N + dq_N$  и  $p_N, p_N + dp_N$  есть:

$$dW(q_N, p_N, N) = W(q_N, p_N, N) \frac{dq_N dp_N}{N!(2\pi\hbar)^{Nf}}, \quad (6.20)$$

где

$$W(q_N, p_N, N) = \exp\left(\frac{1}{kT} [\Omega(V, T, \mu) + \mu N - H_N(q_N, p_N)]\right) \quad (6.21)$$

и есть большое каноническое распределение Гиббса. Из условия нормировки: *(обратите внимание на обязательное присутствие суммирования по числу частиц!)*

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int W(q_N, p_N, N) \frac{dq_N dp_N}{N!(2\pi\hbar)^{Nf}} = 1 \quad (6.22)$$

следует

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} \equiv Z = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} \int e^{-\frac{H_N(q_N, p_N)}{kT}} \frac{dq_N dp_N}{N!(2\pi\hbar)^{Nf}} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} Z_N, \quad (6.23)$$

$Z_N$  – интеграл состояния системы с фиксированным числом частиц  $N$ .

$$\Omega = -kT \ln Z. \quad (6.24)$$

$\Omega$  – потенциал содержит всю информацию о системе. Зная величину  $\Omega$ , можно согласно (6.14) рассчитать энтропию  $S$ ,  $P$  (уравнение состояния) и среднее число частиц  $\bar{N}$ . Заметим, что с учетом (6.12) уравнение состояния можно записать через  $Z$  :

$$P V = kT \ln Z. \quad (6.25)$$

Энергию системы можно выразить через уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$\bar{E} = \Omega - T \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \mu \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \Omega + TS + \mu \bar{N}. \quad (6.26)$$

Вероятность обнаружения в системе определенного числа частиц будет:

$$W(N) = \int W(q_N, p_N, N) \frac{dq_N dp_N}{N!(2\pi\hbar)^{Nf}}. \quad (6.27)$$

Среднее значение произвольной физической величины  $\mathcal{F} = \mathcal{F}(q_N, p_N, N)$  есть:

$$\bar{\mathcal{F}} = \sum_{N=0}^{\infty} \int \mathcal{F}(q_N, p_N, N) W(q_N, p_N, N) \frac{dq_N dp_N}{N!(2\pi\hbar)^{Nf}}. \quad (6.28)$$

Так, например, среднее число частиц в системе:

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} N \int W(q_N, p_N, N) \frac{dq_N dp_N}{N!(2\pi\hbar)^{Nf}}. \quad (6.29)$$

Следует заметить, что большое кананическое распределение часто используется для описания систем с постоянным числом частиц, поскольку это дает значительные технические преимущества (особенно в квантовой статистике). Различие в применении (6.20) к системам с переменным и постоянным числом частиц состоит в том, что в первом случае предполагается наличие источника (резервуара) частиц и величина химического потенциала  $\mu$  определяется свойствами этого источника ( $\mu_{\text{сист.}} = \mu_{\text{термостата}}$ ) (так же как для изотермической системы  $T_{\text{сист.}} = T_{\text{термостата}}$ ). В том случае, когда число частиц в системе постоянно, величина  $\mu$  определяется из условия нормировки.

### Пример 18

Имеется идеальный газ с переменным числом частиц, заключенный в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Определить  $\langle N \rangle$ , уравнение состояния, энтропию и внутреннюю энергию системы.

**Решение:**

Начнем с определения интеграла состояния  $Z$ , который позволит затем определить все термодинамические параметры системы:

$$Z = e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{\Theta}}}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}} \int e^{-\frac{H_N(q,p)}{\Theta}} d\Gamma, \quad (6.30)$$

где

$$H_N(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2), \quad \Theta = kT.$$

Проводя в (6.30) интегрирование по фазовому пространству, получим:

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[ \frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \right]^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} f^N = e^f.$$

Находим большой термодинамический потенциал  $\Omega(V, T, \mu)$ :

$$\Omega(V, T, \mu) = -kT \ln Z = -kT f = -kT V e^{\frac{\mu}{kT}} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Теперь приступаем к расчету термодинамических характеристик системы:

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} = V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

Очевидно, что  $\Omega = -kT\bar{N}$ .

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} = k\bar{N} + kT \frac{\partial \bar{N}}{\partial T} = k\bar{N} + \bar{N} \frac{\mu}{T} + \frac{3}{2} k\bar{N} = k\bar{N} \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right).$$

Используя соотношение Гиббса–Гельмгольца, получим внутреннюю энергию системы:

$$E = \Omega + \mu\bar{N} + TS = -kT\bar{N} + \mu\bar{N} + kT\bar{N} \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) = \frac{3}{2} \bar{N} kT.$$

Для определения уравнения состояния необходимо рассчитать:

$$P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\mu, T} = \frac{kT\bar{N}}{V} = -\frac{\Omega}{V}.$$

### Пример 19

Найти вероятность обнаружения  $N$  частиц в системе, представляющей собой идеальный газ с переменным числом частиц.

#### Решение:

Для нахождения этого распределения необходимо в большом каноническом распределении провести интегрирование по обобщенным координатам и импульсам, которые нас теперь не интересуют:

$$\begin{aligned} w(N) &= \frac{1}{N!} e^{\frac{\Omega(V,T,\mu) + \mu N}{kT}} \int e^{-\frac{H_N(q,p)}{kT}} \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{Nf}} = \\ &= e^{\frac{\Omega(V,T,\mu)}{kT}} e^{\frac{\mu N}{kT}} \frac{1}{N!} \left[ \frac{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \right]^N V^N = e^{\frac{\Omega(V,T,\mu)}{kT}} \frac{\bar{N}^N}{N!} = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}. \end{aligned}$$

Получено распределение Пуассона.

Рекомендуемая литература:

[1, гл.3,§35], [2, гл.8,§1], [3, гл.3,§19], [5, гл.6,§7], [7, ч.3,гл.9,§§59 – 60].

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ДОПОЛНЕНИЕ

1. Гамма-функция Эйлера:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx \quad (\alpha > 0)$$

При этом:

$$\Gamma(\alpha + 1) = \alpha\Gamma(\alpha), \quad \Gamma(N + 1) = N! \quad (N \text{ — целое}), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(1) = 1.$$

2. Интегралы вида:

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx, \quad \begin{array}{l} m = 0, 1, 2 \dots, \\ n = 2, 4, 6 \dots \end{array}$$

В случае нечетных  $m$ :  $I(\alpha) = 0$ , в случае четных  $m$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx = \frac{2}{n} \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right)}{\alpha^{\frac{m+1}{n}}}.$$



Частный случай:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{интеграл Пуассона}).$$

3. Объем сферы радиуса  $R$  в  $n$ -мерном пространстве:

$$V_n(R) = C_n \cdot R^n, \quad C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)}.$$

4. Формула Стирлинга.

При больших значениях  $N$  ( $N \gg 1$ ) имеет место соотношение:

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}.$$

5. Вычисление интегралов дифференцированием по параметру.

Пусть известен интеграл

$$I(\alpha, \beta) = \int_a^b e^{-\alpha x^\beta} dx,$$

тогда интеграл

$$\int_a^b x^\beta \exp^{-\alpha x^\beta} dx$$

можно получить, вычислив производную:

$$-\frac{\partial I(\alpha, \beta)}{\partial \alpha}.$$

В частности:

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{4\alpha^{3/2}}$$

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\alpha^{-2}$$

# Литература

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика.—М.: Наука, 2001.—613с.
2. *Ансельм А.И.* Основы статистической физики и термодинамики.—М.: Наука, 1973.—424с.
3. *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика.—М.: Высшая школа, 1984.—350с.
4. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика.—Новосибирск: Изд-во Новосибирск.ун-та, 2000.—608с.
5. *Базаров И.П.* Термодинамика.—М.: Высшая школа, 1991.—376с.
6. *Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А.* Курс статистической физики.—М.: Наука, 1969.—288с.
7. *Левич В.Г. и др.* Курс теоретической физики. Т.2.—М.: Наука, 1971.—911с.
8. *Кубо Р.* Статистическая механика: Пер. с англ.—М.: Мир, 1967.—452с.
9. Сборник задач по теоретической физике/*Гречко Л.Г. и др.* —М.: Высшая школа, 1972.—336с.
10. *Серова Ф.Г., Янкина А.А.* Сборник задач по теоретической физике.—М.: Наука, 1979.—192с.

Составители: Копытин Игорь Васильевич  
Алмалиев Александр Николаевич  
Чуракова Татьяна Алексеевна

Редактор Тихомирова О.А.