

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 2 Статистическая физика. Микроканоническое распределение.

лектор: Образовский Е. Г.

17 февраля 2025 г.

2.1 Статистический подход

Статистическая физика описывает поведение макроскопических систем, состоящих из большого числа частиц $\sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$. Для такой системы пытаться решить уравнения движения (Ньютона или Шредингера) – задача безнадежная и бессмысленная. Последнее ввиду того, что на самом деле нам нужно не точное решение, а небольшое число характеристик, являющихся средними по системе, например давление, средняя энергия, намагниченность и т.д. Рассмотрим изолированную систему, находящуюся в равновесии. Макросостояние системы задается внешними параметрами, например, магнитным полем, в котором находятся частицы, размером сосуда, содержащего газ, и начальным условием. Заданное макросостояние может быть получено множеством микросостояний, которые по разному описываются в классической и квантовой механике,

Статистическое описание макросистем

Начнем с квантовой механики. В этом случае микросостояние характеризуется квантовыми числами.

пример 1: система из N частиц со спином $1/2$, локализованных в узлах атомной решетки, во внешнем магнитном поле H – указанием ориентации спина $\sigma_i = \pm 1$ каждой из i частиц по направлению внешнего магнитного поля или против; уровни энергии $\epsilon_i = \mp \mu H$.

пример 2: микросостояние N частиц идеального газа в ящике размером $L_x \times L_y \times L_z$ задается квантовыми числами

$$(n_{1x}, n_{1y}n_{1z}; \dots, n_{Nx}, n_{Ny}n_{Nz}), \quad n_i = 1, 2, 3, \dots,$$

с энергией

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_{1x}^2}{L_x^2} + \frac{n_{1y}^2}{L_y^2} + \frac{n_{1z}^2}{L_z^2} + \dots + \frac{n_{Nx}^2}{L_x^2} + \frac{n_{Ny}^2}{L_y^2} + \frac{n_{Nz}^2}{L_z^2} \right).$$

Полностью изолированных систем нет, всегда имеется очень слабое взаимодействие с окружающей средой, достаточное для того чтобы вызвать переходы между микросостояниями. Из-за переходов между микросостояниями необходим статистический подход, в котором можно указать вероятность найти систему в том или ином микросостоянии.

Измеряемой макроскопической величиной является среднее по достаточно большому промежутку времени.

Вместо усреднения по времени для данной системы можно представить большой набор одинаковых систем (ансамбль), имеющих одно и тоже макроскопическое состояние, реализуемое всеми возможными микросостояниями, и проводить усреднение по ансамблю. Предполагается, что эти два типа усреднения приведут к одинаковому результату (эргодическая гипотеза). Тогда вероятность найти систему в определенном микросостоянии вычисляется как отношение числа систем в ансамбле, имеющих данное микросостояние, к полному числу систем в ансамбле.

Статистическое описание макросистем

Основной постулат статистической физики состоит в том, что в равновесии вероятность найти любое микросостояние одинакова. С другой стороны, если в начальный момент вероятность найти допустимые микросостояния не одинакова, то система находится в неравновесном состоянии и будет со временем стремиться к равновесию.

Простой пример: рассмотрим сначала два уровня с одинаковыми энергиями. Пусть вероятность перехода в единицу времени из первого состояния во второе равна w . Согласно квантовой механике вероятность обратного перехода такая же. Тогда вероятности найти систему в состояниях 1 и 2 определяются уравнениями

$$\frac{dp_1}{dt} = -wp_1 + wp_2; \quad \frac{dp_2}{dt} = wp_1 - wp_2. \quad (1)$$

Если в начальный момент система находилась в неравновесном состоянии с $p_1 = 1, p_2 = 0$, то решение системы будет иметь вид

$$p_1(t) = \frac{1}{2} (1 + e^{-2wt}) ; \quad p_2(t) = \frac{1}{2} (1 - e^{-2wt}) \quad (2)$$

и со временем система придет к равновесию $p_1 = p_2 = 1/2$.
Легко обобщить на систему с N уровнями:

$$\frac{dp_1}{dt} = -w(N-1)p_1 + w(p_2 + \dots p_N) ; \quad (3)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -w(N-1)p_2 + w(p_1 + p_3 + \dots p_N) \dots \quad (4)$$

Используя условие нормировки $\sum_i p_i = 1$, получим уравнение

$$\frac{dp_1}{dt} = -wNp_1 + w \quad (5)$$

и аналогично для других вероятностей p_2, \dots . Если в начальный момент система находилась в неравновесном состоянии с

$p_1 = 1, p_2 = \dots = p_N = 0$, то решение системы будет иметь вид

$$p_1(t) = \frac{1}{N} \left(1 + (N-1)e^{-Nwt} \right); \quad p_2(t) = p_3(t) = \dots = \frac{1}{N} \left(1 - e^{-Nwt} \right) \quad (6)$$

и со временем система придет к равновесию $p_1 = p_2 = \dots = p_N = 1/N$.

2.2 Энтропия. Тепловое взаимодействие. Температура

Число реализаций данного макросостояния называется статистическим весом данного макросостояния Γ .

Статистический вес - огромное число, поэтому удобнее рассматривать его логарифм, который называется энтропией

$$S = \ln \Gamma \quad (7)$$

данного макросостояния. Тот факт, что определенная таким образом энтропия совпадает с энтропией, введенной в термодинамике, проверяется сравнением следствий из этого определения, которые будут получены далее. В статистической механике принято определять энтропию как безразмерную величину, тогда температура имеет размерность энергии. 1 эВ соответствует температуре $T = 11606^\circ \text{K}$.

тепловое взаимодействие

Рассмотрим две, сначала изолированные, системы, находящиеся в макросостояниях с энтропией $S_1(E_1)$, $S_2(E_2)$. Приведем теперь эти системы в тепловой контакт, т.е. позволим обмениваться энергией, но так, что полная энергия остается постоянной. Обмен энергией происходит за счет очень слабого взаимодействия между системами. Природа устроена так, что изолированная система (в данном случае – объединенная система), предоставленная сама себе, стремится достичь макросостояний, которые могут быть реализованы наибольшим числом способов, иначе говоря, к состояниям с максимальной энтропией.

Пусть первая система передала второй небольшое количество тепла δE . Тогда изменение полной энтропии равно

$$S_1(E_1 - \delta E) + S_2(E_2 + \delta E) - S_1(E_1) - S_2(E_2) \approx \delta E \left(-\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right). \quad (8)$$

Если системы находятся в равновесии, энтропия максимальна, то

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (9)$$

ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Если системы не находятся в равновесии, то полная энтропия должна возрастать. В этом случае энергия будет передаваться от первой системы ко второй $\delta E > 0$, если выполняется условие

$$\delta E \left(-\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) > 0, \quad (10)$$

то есть

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} < \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (11)$$

Тогда определение температуры

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S_i}{\partial E_i} \quad (12)$$

согласуется с определением температуры в термодинамике (в равновесии температуры одинаковы, тепло передается от горячего тела к холодному).

Спины в магнитном поле

2.3. Спины в магнитном поле.

Рассмотрим систему из N магнитных моментов μ , которые могут быть ориентированы либо вверх, либо вниз по выделенному направлению, внешнему магнитному полю.

Макросостояние такой системы можно охарактеризовать указанием среднего магнитного момента

$$M = \mu(N_+ - N_-), \quad (13)$$

где N_+ , N_- – число магнитных моментов, направленных вверх и вниз соответственно. Данное макросостояние может быть реализовано большим числом различных микросостояний, описываемых детальным указанием какие именно магнитные моменты направлены вверх, а какие вниз. Число реализаций данного макросостояния есть

$$g(N_+, N_-) = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (14)$$

и называется статистическим весом данного макросостояния.

Спины в магнитном поле

Основной постулат статистической физики состоит в том, что в равновесии вероятность найти любое микросостояние одинакова и равна

$$p = \frac{1}{g(N_+, N_-)}. \quad (15)$$

Статистический вес - огромное число, поэтому удобнее рассматривать его логарифм, который называется энтропией S данного микросостояния.

Введем для удобства величину m , определяемую соотношением

$$2m = N_+ - N_-. \quad (16)$$

Энтропия как функция m имеет максимум при $m = 0$. Вблизи максимума ($m \ll N$) можно записать

$$S(m, N) = \ln g(m, N) \approx \ln g(0, N) + \frac{m^2}{2} \frac{\partial^2 \ln g}{\partial m^2} \Big|_{m=0} = \ln g(0, N) - \frac{2m^2}{N}, \quad (17)$$

Спины в магнитном поле

где величины m , N_+ , N_- рассматриваются как непрерывные переменные и использовано приближенное равенство

$$\frac{\partial \ln n!}{\partial n} \approx \ln n, \quad (n \gg 1). \quad (18)$$

Тогда

$$g(m, N) \approx g(0, N) \exp(-2m^2/N) \quad (19)$$

и видно, что относительная ширина максимума g имеет значение

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle}}{N} \sim N^{-1/2} \ll 1. \quad (20)$$

Спины в магнитном поле

Рассмотрим две, сначала изолированные, системы, находящиеся в макросостояниях (m_1, N_1) , (m_2, N_2) . Во внешнем магнитном поле их энергии равны $E_1 = -2m_1\mu H$ и $E_2 = -2m_2\mu H$ (пренебрегая слабым взаимодействием между магнитными моментами частиц).

Приведем теперь эти системы в тепловой контакт, т.е. позволим обмениваться энергией, но так, что полная энергия остается постоянной ($m = m_1 + m_2 = \text{Const}$). Обмен энергией происходит за счет очень слабого взаимодействия между магнитными моментами.

Объединенная система, предоставленная сама себе, будет стремиться достичь макросостояний, которые могут быть реализованы наибольшим числом способов, иначе говоря, к состояниям с максимальной энтропией.

Спины в магнитном поле

Для состояния системы

$$G(m, N) = g(m_1, N_1)g(m_2, N_2) \approx C \exp(-2m_1^2/N_1 - 2m_2^2/N_2), \quad (21)$$

где $C = g(0, N_1)g(0, N_2)$, условие максимума дает

$$\frac{\partial \ln g_1}{\partial m_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial m_2}. \quad (22)$$

Это эквивалентно соотношению

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2}, \quad (23)$$

т.е. известное условие равенства температур в тепловом равновесии.

Примечание: на самом деле

$$G(m, N) = \sum_{m_1=0}^m g(m_1, N_1)g(m - m_1, N_2) \approx C e^{-2m_{10}^2/N_1 - 2m_{20}^2/N_2} \Delta m, \quad (24)$$

где $\Delta m \sim \sqrt{N}$, но $S_i = \ln g_i \sim N_i \gg \ln N_i$.

Спины в магнитном поле

Выразим энтропию системы через энергию $E = -2m\mu H$:

$$S = S_0 - \frac{2m^2}{N} = S_0 - \frac{E^2}{2N\mu^2 H^2}. \quad (25)$$

Из определения температуры

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{E}{N\mu^2 H^2} \quad (26)$$

получим

$$E = -\frac{N\mu^2 H^2}{T} = -MH. \quad (27)$$

Отсюда следует закон Кюри для парамагнетиков

$$M = \kappa_m H = \frac{N\mu^2}{T} H, \quad \kappa_m = \frac{A}{T} = \frac{N\mu^2}{T}. \quad (28)$$

Тогда энтропия равна

$$S = S_0 - \frac{E^2}{2N\mu^2 H^2} = S_0 - \frac{N\mu^2 H^2}{2T^2} = S_0 - \frac{M^2}{2N\mu^2}. \quad (29)$$

2.4 Адиабатическое размагничивание

Практическое применение полученных формул: достижение низких температур методом адиабатического размагничивания.

Парамагнитная соль редкоземельного элемента охлаждается с помощью жидкого гелия до температуры $T_0 \sim 1^0 K$. Найдём как будет изменяться энтропия при включении магнитного поля при постоянной температуре. Из полученного выражения для энтропии

$$S = S_0 - \frac{\mu^2 H^2 N}{2 T^2} \quad (30)$$

видно, что при увеличении магнитного поля энтропия уменьшается и значит система отдаёт тепло термостату.

После достижения большого значения магнитного поля систему теплоизолируют и адиабатически выключают магнитное поле. При $S = \text{Const}$ конечная температура T_f системы определяется (если пренебречь изменением S_0) из

$$T_f = T_0 \frac{H_f}{H_0} \sim 10^{-2} \text{ } ^\circ K, \quad (31)$$

если начальное магнитное поле $H_0 = 10^4$ Гс, а конечное поле, создаваемое собственными магнитными моментами, $H_f = 10^2$ Гс.

2.5 Модель термостата

Система большого числа магнитных моментов может рассматриваться как модель термостата, если с ней взаимодействует другая система гораздо меньших размеров. Найдём вероятность найти малую систему на уровне с энергией ε_i , считая этот уровень не вырожденным. Эта вероятность $p(\varepsilon_i)$ пропорциональна числу состояний термостата с энергией $E_0 - \varepsilon_i$:

$$p(\varepsilon_i) \sim \Gamma(E_0 - \varepsilon_i) = e^{S(E_0 - \varepsilon_i)} \sim e^{-\varepsilon_i/T}, \quad (32)$$

поскольку для $E_0 \gg \varepsilon_i$

$$S(E_0 - \varepsilon_i) \approx S_0 - \frac{\partial S}{\partial E_0} \varepsilon_i = S_0 - \frac{\varepsilon_i}{T}. \quad (33)$$

В качестве примера системы, взаимодействующей с термостатом, рассмотрим одну частицу со спином $1/2$ и магнитным моментом μ во внешнем магнитном поле H . Найдём средний магнитный момент частицы

$$\bar{\mu} = \sum_i p(\varepsilon_i) \mu_i, \quad (34)$$

где уровни энергии $\varepsilon_i = \pm\mu H$, а возможные значения магнитного момента $\pm\mu$. Вероятность есть

$$p(\pm\mu H) = \frac{1}{Z} e^{\mp\mu H/T}, \quad (35)$$

а величина Z определяется из условия нормировки

$$p(\mu H) + p(-\mu H) = \frac{1}{Z} [e^{-\mu H/T} + e^{\mu H/T}] = 1. \quad (36)$$

Значит

$$\bar{\mu} = \frac{\mu e^{\mu H/T} - \mu e^{-\mu H/T}}{e^{\mu H/T} + e^{-\mu H/T}} = \mu \operatorname{th}(\mu H/T). \quad (37)$$

Для $\mu H \ll T$ получаем закон Кюри

$$\bar{\mu} \approx \frac{\mu^2 H}{T}. \quad (38)$$

Если $T \ll \mu H$, то

$$\bar{\mu} \rightarrow \mu. \quad (39)$$

2.6 Идеальный газ

Пример: микросостояние N частиц идеального газа в ящике размером $L_x \times L_y \times L_z$ задается квантовыми числами

$$(n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; \dots, n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}), \quad n_i = 1, 2, 3, \dots,$$

с энергией

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_{1x}^2}{L_x^2} + \frac{n_{1y}^2}{L_y^2} + \frac{n_{1z}^2}{L_z^2} + \dots + \frac{n_{Nx}^2}{L_x^2} + \frac{n_{Ny}^2}{L_y^2} + \frac{n_{Nz}^2}{L_z^2} \right).$$

Найдем полное число микросостояний $\Gamma(E \leq E_0)$ для случая, когда суммарная энергия всех частиц $E \leq E_0$.

$$\Gamma(E \leq E_0) = \sum_{\{n_i\}} 1,$$

если числа n_i таковы, что суммарная энергия всех частиц $E \leq E_0$.
Для макроскопической системы можно перейти от суммирования по дискретным значениям квантовых чисел к интегрированию.

$$\begin{aligned}\Gamma(E \leq E_0) &= \int \dots \int dn_{1x} dn_{1y} dn_{1z} \dots dn_{Nx} dn_{Ny} dn_{Nz} = \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{(2mE_0)^{3/2} L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \int \dots \int dr_1 \dots dr_{3N},\end{aligned}$$

где введена новая переменная интегрирования

$$r_i = \frac{2\pi\hbar}{(2mE_0)^{1/2} L_i} n_i,$$

пробегающая теперь как положительные, так и отрицательные значения. Ограничение на допустимые значения этой переменной выглядят теперь так

$$r_1^2 + \dots + r_{3N}^2 \leq 1.$$

Множитель $1/N!$ обеспечивет учет только различных распределений N частиц по уровням энергии и считается, что вероятность заполнения одного и того же уровня двумя (и более) частицами пренебрежимо мала.

Число микросостояний, попадающих в узкий интервал энергий $E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E_0$ равно

$$\Delta\Gamma(E_0) = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2m)^{3/2} V}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \frac{3N}{2} E_0^{3N/2-1} I_N \delta E_0.$$

Энтропия, с точностью до членов порядка $N \sim N_A$ равна

$$S = \ln \Delta\Gamma(E_0) = N \ln \left(\frac{eV}{N} \frac{(2mE_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \right) + \ln I_N + \ln \frac{3N}{2} + \ln(\delta E_0/E_0).$$

последними двумя членами можно пренебречь.

идеальный газ

Вычислим интеграл

$$I_N = \int \dots \int dr_1 \dots dr_{3N}, \quad (R^2 \equiv r_1^2 + \dots + r_{3N}^2 \leq 1).$$

В сферических координатах

$$I_N = \int \dots \int dr_1 \dots dr_{3N} = C_{3N} \int_0^1 R^{3N-1} dR = \frac{C_{3N}}{3N}.$$

Для вычисления величины C_{3N} рассмотрим интеграл

$$\begin{aligned} \int \dots \int e^{-(r_1^2 + \dots + r_{3N}^2)} dr_1 \dots dr_{3N} &= (\pi)^{3N/2} = C_{3N} \int_0^1 R^{3N-1} e^{-R^2} dR = \\ &= \frac{C_{3N}}{2} \int_0^1 (R^2)^{3N/2-1} e^{-R^2} dR^2 = \frac{C_{3N}}{2} \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)!. \end{aligned}$$

Тогда

$$I_N = \frac{(\pi)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \approx \left(\frac{\pi e}{3N/2}\right)^{3N/2} \rightarrow \ln I_N \approx \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi e}{3N}.$$

Получили выражение для энтропии идеального газа

$$S = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{(2mE_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \right) \left(\frac{2\pi e}{3N} \right)^{3/2} \right].$$

Связь температуры и энергии находится из

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_0} \right)_V = \frac{3N}{2E_0} \rightarrow E_0 = \frac{3N}{2} T \rightarrow C_V = \left(\frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N.$$

Энтропия идеального газа как функция температуры и объема равна

$$S = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N.$$

Давление можно найти из первого закона термодинамики

$$dE_0 = TdS - PdV$$

при условии $dE_0 = 0$, что эквивалентно в данном случае $T = \text{Const}$

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{NT}{V}.$$

каноническое распределение

Микроканоническое распределение трудно использовать во многих практических задачах ввиду сложной комбинаторики. Кроме того, во многих случаях физика задачи предполагает обмен энергией системы с ее окружением. Поэтому удобнее рассматривать канонический ансамбль, в котором система обменивается энергией с термостатом, представляющим макроскопическое тело с энергией E_0 и числом частиц N_0 много большими соответствующих параметров рассматриваемой системы.

Считаем, что система имеет дискретные уровни энергии и найдем вероятность $p(E_i)$ найти систему на уровне с энергией E_i . Эта величина пропорциональна числу доступных микросостояний объединенной системы, состоящей из термостата и рассматриваемого тела

$$p(E_i) \sim G_t(E_0 - E_i) = e^{S_t(E_0 - E_i)}, \quad (40)$$

где G_t – статистический вес термостата, $S_t = \ln G_t$ – энтропия термостата.

каноническое распределение

Раскладывая энтропию термостата

$$S_t(E_0 - E_i) \approx S_t(E_0) - E_i \frac{\partial S_t}{\partial E_0} = S_t(E_0) - \frac{E_i}{T}, \quad (41)$$

где T – температура термостата. Следующий член разложения мал:

$$\frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2 S_t}{\partial E_0^2} = -\frac{E_i^2}{2C_t T^2} \ll \frac{E_i}{T}, \quad (42)$$

Нормированная вероятность равна

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-E_i/T}, \quad (43)$$

где

$$Z = \sum_i e^{-E_i/T} \quad (44)$$

называется статистической суммой.

Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-E_i/T} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z, \quad (45)$$

где $\beta = 1/T$. Флуктуации энергии

$$\Delta E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right)^2 = -\frac{d\bar{E}}{d\beta} = C_v T^2. \quad (46)$$

Для макроскопической системы относительные флуктуации энергии малы

$$\frac{\Delta E^2}{(\bar{E})^2} \sim \frac{1}{C_v} \sim \frac{1}{N}. \quad (47)$$

каноническое распределение

Если рассматриваемое тело является макроскопической системой с числом частиц $N \gg 1$, то уровни энергии расположены очень близко друг к другу и энергию можно рассматривать как непрерывную переменную. Заменим сумму по дискретным состояниям на интеграл по энергии, обозначив число состояний в интервале dE через $g(E)dE$. Величина $g(E)$ является быстро растущей функцией от энергии (обычно $g \sim E^{\alpha N}$, $\alpha \sim 1$), в то время как $\exp(-E/T)$ быстро убывает с ростом энергии. Тогда

$$Z \approx \int_0^{\infty} g(E) e^{-E/T} dE = \int_0^{\infty} e^{\ln g(E) - E/T} dE, \quad (48)$$

где $\ln g(E) \approx \alpha N \ln E$

каноническое распределение

Подынтегральное выражение имеет резкий максимум при значении энергии $E = \bar{E}$, определяемой из условия

$$\frac{d}{dE} \left(\ln g(E) - \frac{E}{T} \right) = 0, \rightarrow \frac{\alpha N}{E} - \frac{1}{T} = 0, \rightarrow \bar{E} = \alpha NT. \quad (49)$$

Ширина максимума ΔE оценивается из

$$\frac{d^2}{dE^2} \left(\ln g(E) - \frac{E}{T} \right) (\Delta E)^2 \sim 1 \rightarrow (\Delta E)^2 \sim \alpha NT^2. \quad (50)$$

Значит можно приближенно вычислить интеграл методом Лапласа

$$Z \approx \sqrt{2\pi(\Delta E)^2} e^{\ln g(\bar{E}) - \bar{E}/T}. \quad (51)$$

Число состояний в интервале ΔE равно

$$\Gamma \approx g(\bar{E})\Delta E, \rightarrow S(E) = \ln g(\bar{E}) + \ln \Delta E. \quad (52)$$

где S – энтропия, а последний член мал.

Получим

$$\ln Z = -\frac{\bar{E} - TS(\bar{E})}{T} + \ln \Delta E. \quad (53)$$

Для макроскопической системы последним слагаемым можно пренебречь, поскольку средняя энергия и энтропия системы пропорциональны числу частиц N , а последний член $\sim \ln N \ll N$. Значит свободная энергия системы равна

$$F = U - TS = -T \ln Z, \quad (54)$$

где $U = \bar{E}$.

Таким образом, вычислив статистическую сумму Z как функцию температуры T и объема V , можно найти все термодинамические величины.

каноническое распределение

Пример.

Рассмотрим одномерный гармонический осциллятор. При низких температурах необходимо использовать квантовый подход. Энергия отсчитывается от основного уровня гармонического осциллятора. Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}}, \quad (55)$$

$\alpha = \hbar\omega/T$. Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{-d \ln Z}{d\beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (56)$$

теплоемкость

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (57)$$

При $T \ll \hbar\omega$ теплоемкость $C \rightarrow 0$, при $T \gg \hbar\omega$ теплоемкость $C \rightarrow 1$.

Распределение Максвелла

Если плотность уровней высока, то можно от суммирования по дискретным уровням перейти к интегрированию в фазовом пространстве

$$Z = \sum_i e^{-E_i/T} \rightarrow \int \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-E(p,r)/T}. \quad (58)$$

Для классических систем распределения по координатам и скоростям являются независимыми. Также независимыми являются распределения по отдельным компонентам скорости.

Вероятность найти компоненту скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$ равна

$$dW_{v_x} = A e^{-mv_x^2/2T} dv_x. \quad (59)$$

Нормировочная постоянная A находится из условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-mv_x^2/2T} dv_x = A \sqrt{\frac{2\pi T}{m}} = 1, \quad (60)$$

Распределение Максвелла

Распределение по трем компонентам скорости имеет вид

$$dW_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} dv_x dv_y dv_z. \quad (62)$$

В сферических координатах распределение становится

$$dW_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi. \quad (63)$$

Распределение по абсолютному значению скорости получится после интегрирования по углам

$$dW_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \quad (64)$$

Среднеквадратичное значение скорости находим из

$$\langle v^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 p(v) dv \quad (65)$$

Распределение Максвелла

Введем обозначение $\alpha = m/2T$. Тогда

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} v^2 dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv} = -\frac{d}{d\alpha} \ln(Z), \quad (66)$$

где

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = \alpha^{-3/2} I_0, \quad (67)$$

а интеграл I_0 не зависит от α . Значит

$$\langle v^2 \rangle = -\frac{d}{d\alpha} \ln(\alpha^{-3/2} I_0) = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3T}{m}. \quad (68)$$

Распределение Максвелла

Из распределения по скоростям

$$dW_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \quad (69)$$

после замены $v^2 = 2\varepsilon/m$ получится распределение по энергии

$$dW_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\frac{\varepsilon}{T}} \frac{d\varepsilon}{T}. \quad (70)$$

Моменты степени n равны

$$\int_0^\infty \varepsilon^n dW_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T^n \Gamma(n + 3/2), \quad (71)$$

где Γ – гамма-функция Эйлера:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx, \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(z+1) = z\Gamma(z). \quad (72)$$

Например, $\langle \varepsilon \rangle = 3T/2$, $\langle \varepsilon^2 \rangle = 15T^2/4$.

Распределение Максвелла

Найдем число столкновений со стенкой в единицу времени. Если нормаль к стенке направлена вдоль оси x , то число столкновений в единицу времени с единичной площадью равно

$$\nu = n_0 \int_0^{\infty} v_x dW_{v_x} = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_0^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2T} dv_x = n_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}, \quad (73)$$

где n_0 – концентрация частиц.

Давление есть сила на единицу площади. Рассматриваем столкновение каждого атома со стенкой как упругое, получая

$$P = n_0 \int_0^{\infty} v_x 2mv_x dW_{v_x} = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_0^{\infty} 2mv_x^2 e^{-mv_x^2/2T} dv_x = n_0 T. \quad (74)$$