Минимум свободной энергии

Anikin Evgeny, 128

26 августа 2016 г.

1 Статистическая точка зрения

По определению,

$$F = U - TS, \tag{1}$$

$$U = \sum p_n E_n, \tag{2}$$

$$S = -\sum p_n \ln p_n, \tag{3}$$

где суммирование ведётся по всем возможным состояниям системы (например, по энергетическим уровням). Внутренняя энергия, энтропия и свободная энергия определены для произвольного распределения $\{p_n\}$.

Поставим задачу минимизировать F по всем возможным распределениям при фиксированном T. Дополнительное техническое условие заключается ещё в том, что $\sum p_n = 1$. Воспользуемся методом множителей Лагранжа:

$$\frac{\partial}{\partial p_n}\left(\sum p_k(E_k + T\ln p_k) + \lambda \sum p_k\right) = 0 \tag{4}$$

Отсюда и получается распределение Гиббса.

$$p_n \propto e^{-\frac{E_n}{T}} \tag{5}$$

2 Термодинамическая точка зрения

Читая этот параграф, нужно всё время иметь в виду предыдущую ситуацию: предполагается, что система помещена в термостат с температурой T (именно она — “настоящая” температура). При этом система может и не находиться в равновесии с термостатом. Например, у неё может быть “своя” температура T', отличная от T.

Если зафиксирована температура термостата, то

$$dF = dU - TdS \tag{6}$$

Согласно известному термодинамическому неравенству, для системы, помещённой в термостат,

$$TdS \geq \delta Q = dU + \delta A \tag{7}$$

(причём равенство достигается только в равновесии) Значит,

$$dF \leq \delta A \tag{8}$$

Если система заключена в ящик, то $\delta A = 0$. Получается, что $dF \leq 0$, а в равновесии $dF = 0$.

Остаётся доказать известное неравенство (7). Пусть некоторое тело находится в контакте с термостатом, причём температура термостата — T, а тело находится в термодинамически равновесном состоянии с температурой T' (возможно, отличной от T). Раз тело находится в равновесном состоянии, можно записать

$$dS = \frac{\delta Q}{T'} \tag{9}$$

Тогда

$$TdS = \frac{T}{T'}\delta Q \tag{10}$$

Следует ещё раз подчеркнуть, что по смыслу формулы (7) в неё следует подставить именно T, а не T': “настоящая температура” — это температура термостата, а не “собственная” температура тела. Тело может находиться в каком–нибудь крайне неравновесном состоянии, вообще не характеризующемся температурой, при этом (7) всё равно будет выполняться. Напротив, (9) — просто термодинамическое определение энтропии, и здесь предполагается, что тело находится в равновесном состоянии с температурой T'.

Теперь вернёмся ~~к нашим баранам~~ к доказательству. Воспользуемся тем фактом, что тепло передаётся от горячих тел к холодным. Тогда в случае, если $\frac{T}{T'} > 1$, $\delta Q > 0$ и неравенство (7) выполнено. В случае, если $\frac{T}{T'} < 1$, $\delta Q < 0$ и неравенство снова выполнено.