

Минимум свободной энергии

Anikin Evgeny, 128

11 сентября 2017 г.

1 Статистическая точка зрения

По определению,

$$F = U - TS, \quad (1)$$

$$U = \sum p_n E_n, \quad (2)$$

$$S = - \sum p_n \ln p_n, \quad (3)$$

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:

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

Отсюда и получается распределение Гиббса.

$$p_n \propto e^{-\frac{E_n}{T}} \quad (5)$$

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

$$dF = dU - TdS \quad (6)$$

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

$$TdS \geq \delta Q = dU + \delta A \quad (7)$$

(причём равенство достигается только в равновесии) Значит,

$$dF \leq \delta A \quad (8)$$

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

$$dS = \frac{\delta Q}{T'} \quad (9)$$

Тогда

$$TdS = \frac{T}{T'} \delta Q \quad (10)$$

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.