

01. Основные понятия термодинамики

идеальный газ

1. Молекулы не взаимодействуют друг с другом (сильно разреженный газ -> идеальный)
2. При $t = const$, $pV = const$
3. При $V = const$, $p = p_0(1 + \alpha t) = p_0\alpha(t + \frac{1}{\alpha})$
4. При $p = const$, $V = V_0(1 + \alpha t) = V_0\alpha(t + \frac{1}{\alpha})$

внутренняя энергия

Сумма энергий всех частиц микросистемы

уравнение состояния

связывает основные параметры состояний

Для идеального газа $pV = \nu RT$ - уравнение Менделеева-Клапейрона

$$R = 8.31, \nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_{\text{авогадро}}}$$

Для реального газа уравнение Ван-дер-Ваальса (самое распространенное)

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

a, b - экспериментальные параметры

Оно учитывает силы отталкивания.

$$pV + \frac{a}{V} - pb - \frac{ab}{V^2}$$

термодинамический процесс

непрерывная последовательность изменяющихся термодинамических состояний.

Если состояния равновесны => процесс равновесный

- Равновесные состояния

Параметры системы во всех точках одинаковы.

У равновесных процессов скорость -> 0. Приближение к равновесию - квазиравновесие.

- Неравновесные состояния

Процессы бывают:

- Обратимые
- Необратимые

Если систему нельзя вернуть в исходное состояние так, чтобы в окружающей среде не произошло никаких изменений.

Все процессы **выравнивания** - необратимы.

Все что сопровождается рассеиванием энергии (диссипацией) - необратимы.

02. Элементы теории вероятностей

Чтобы описывать физические величины различные по своей природе, и при этом делать это одними и теми же способами, учитывая что они являются случайными, из теории вероятностей используем следующие понятия:

Дифференциальная функция распределения вероятностей случайной величины (плотность распределения вероятностей) - мы будем называть "функцией распределения".

Интегральная функция распределения вероятностей - мы так и будем называть (используется редко).

03. Энтропия

Физическая величина, характеризующая степень необратимости процессов.

S : *f*состояния, изменение которой в равновесном процессе : $\Delta S = \frac{Q}{T}$

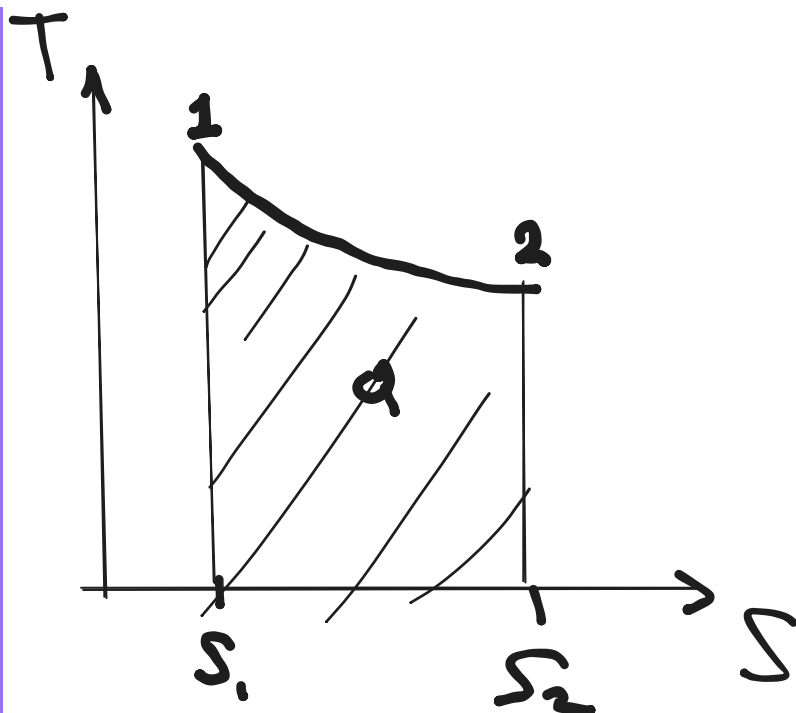
$$dS = \frac{\delta Q}{T};$$

$$Q = \int_{(1)}^{(2)} T dS$$

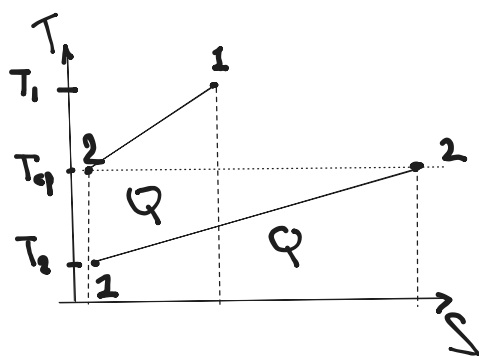
Для идеального газа:

$$dS = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}$$



Пример: теплообмен $T_1 \rightarrow T_2$



В необратимых процессах S_0 растет.

Основное уравнение термодинамики

$$TdS = dU + pdV$$

04. Постулаты термодинамики

О термодинамическом равновесии

У каждой термодинамической системы существует такое состояние термодинамического равновесия, в котором при неизменных параметрах она может существовать сколь угодно долго.

Если система изначально не находилась в таком состоянии, то в ней будут идти процессы, конечным итогом которых будет установление состояния термодинамического равновесия.

Чтобы вывести систему из равновесия, нужно изменить внешние параметры среды. Если после этого оставить систему самой себе, то в ней начнет происходить релаксационный процесс:

$$\text{Закон релаксации : } F(t) : \tilde{F} \sim e^{\frac{-t}{\tau}}$$

Постулат аддитивности

Энергия термодинамической системы - сумма энергий ее макроскопических частей

$$E = \sum_i E_i$$

Нулевой закон термодинамики

Адиабатически изолированные термодинамически равновесные системы при приведении их в тепловой контакт образуют общую термодинамически равновесную систему только^[1] при условии равенства температур исходных систем.

Первый закон термодинамики

Закон сохранения энергии в применении к термодинамическим задачам

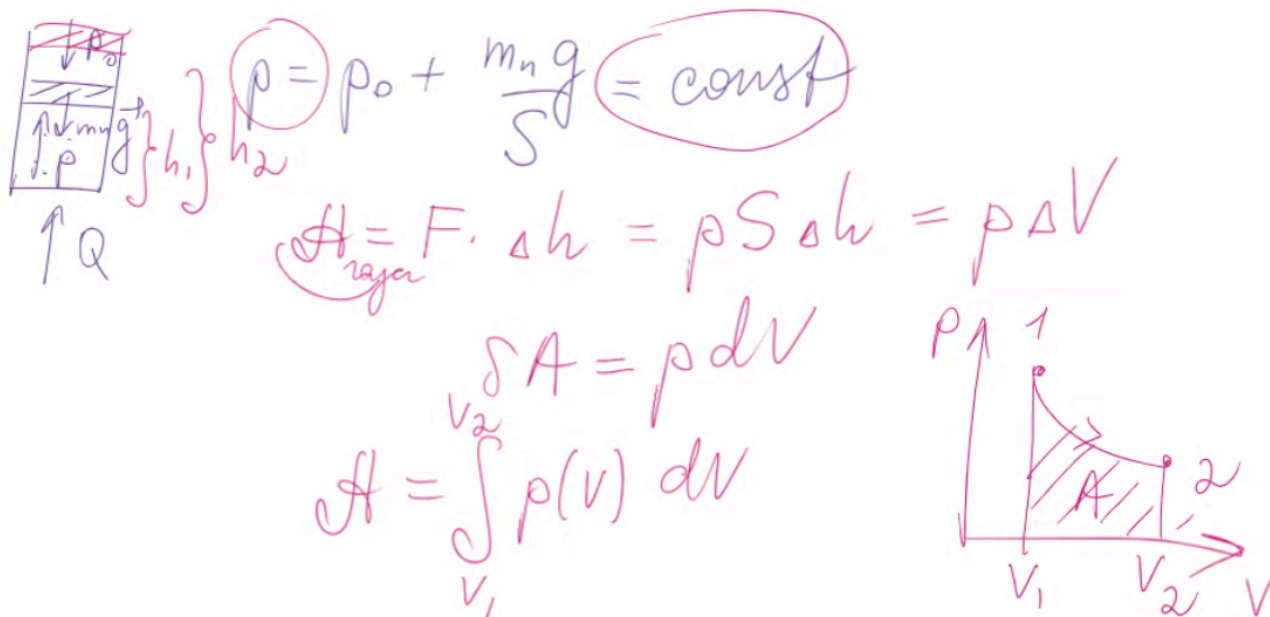
Тепло, подведенная к рабочему телу расходуется на изменение энергии рабочего тела и совершение работы.

$$Q = \Delta U + A$$

В дифференциальной форме:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad \delta Q, \delta A - \text{элементарные величины}$$

dU - функция состояния, а δQ и δA - нет, поэтому мы не можем записать полный дифференциал.



ВЫВОДЫ

1. если $\delta A = 0$; $\delta Q = 0$, то $U = const$
2. если $\delta A = 0$; $\delta Q > 0$, то $U \uparrow$ (изохорный процесс)
3. внутренняя энергия может изменяться как и за счет совершения работы, так и за счет передачи тепла $\delta Q = dU$, $\delta A_{внешн} = dU$
4. в изотермическом процессе вся $\delta Q = \delta A$, потому что $dU = const$
5. $\delta A = -dU$ только в адиабатическом процессе (расширение)
6. $p = const \rightarrow A = p dV$, энтальпия (I) $\rightarrow \delta Q = dI$

Второй закон термодинамики

1. (Томсон) Невозможно создать тепловую машину, в которой вся теплота, сообщаемая системе, расходовалась бы на совершение работы. (кпд 100% невозможен)
2. (Клаузиус) Теплота самопроизвольно может передаваться только от более нагретого тела менее нагретому.

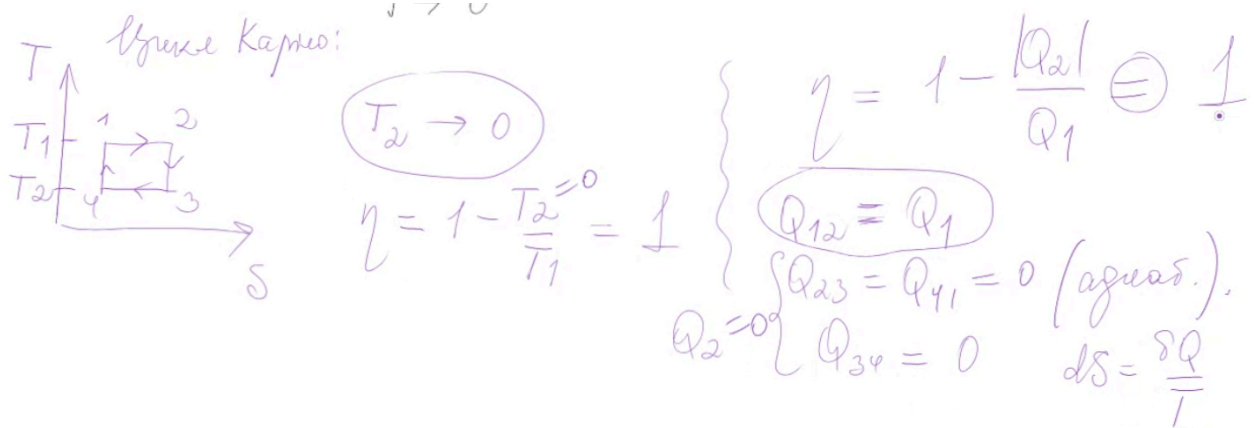
Доказательство тождественности этих высказываний должно работать от обратного.

Третий закон термодинамики

1. Абсолютный ноль температуры не достижим в физическом процессе. (Температуры может стремиться к нулю, но предел не достижим)
2. (Постулат (формулировка) Нернста)

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} S_0 = const$$

(Вывод исходя из [второго закона термодинамики](#) и [цикла карно](#) -> при $T=0$ получается вечный двигатель второго рода)

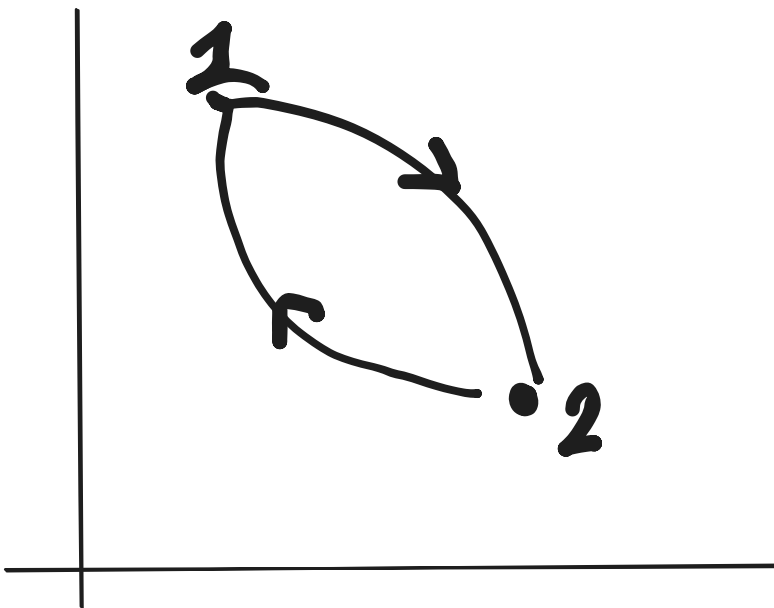


1. имеется в виду мгновенное равновесие, а не после процесса релаксации \leftrightarrow

05. Цикл Карно

Тепловая машина

Машина, которая работает по прямому циклу: $A_{\text{расширения}} > A_{\text{сжатия}}$



$$Q_1 - |Q_2| = \Delta U + A$$

$$\mu = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

Состоит из 4 процессов

1-2 Изотермическое расширение

$$T = T_1 = \text{const}, V \uparrow$$

2-3 Адиабатическое расширение

$$Q_{23} = 0, V \uparrow$$

3-4 Изотермическое сжатие

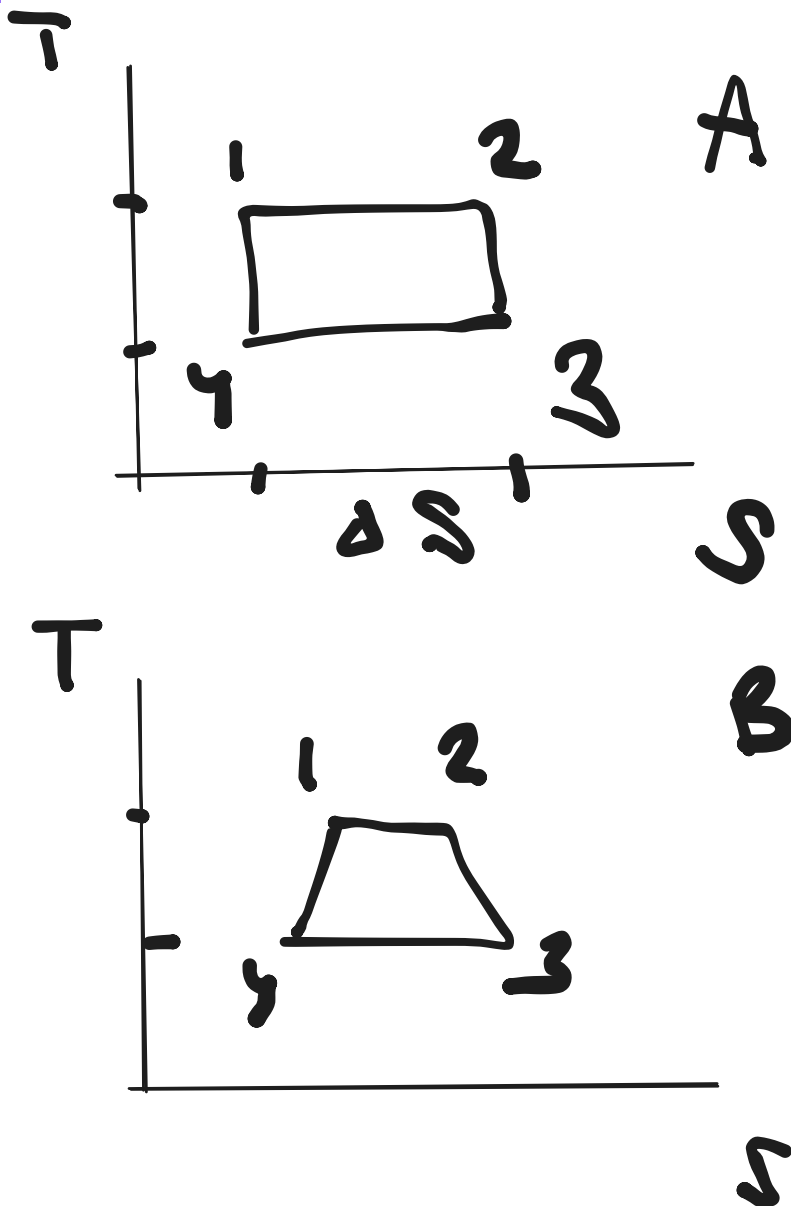
$$T = T_2 = \text{const}, V \downarrow$$

4-1 Адиабатическое сжатие

$$Q_{41} = 0, V \downarrow$$

$$\begin{aligned} A_{12} &> 0, \\ A_{34} &< 0 \\ \mu &= 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 |\Delta S|}{T_1 |\Delta S|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned}$$

Если адиабатические процессы были бы обратимыми, то и цикл карно был бы обратимым (А), тогда бы не изменялась энтропия, но в реальности таких адиабатических не существует (В).



$$\Delta S_{\text{системы}} = \Delta S_{\text{нагревателя}} + \Delta S_{\text{рабочего тела}} + \Delta S_{\text{холодильника}}$$

В итоге $\Delta S_{\text{системы}}$ всегда растет, всегда > 0 , потому что процессы необратимые.

06. Теплоемкость

Теплоемкость бывает

(1) тела

$$c_{\text{тела}} = \frac{\delta Q}{dT}$$

(2) удельная (на массу)

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}$$

(3) молярная (на количество вещества)

$$c = \frac{\delta Q}{\nu dT} = \frac{dU + \delta A}{\nu dT} =$$

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV}{\nu dT} = \frac{1}{\nu} \left[\left(\frac{dU}{dT}\right)_V + \left(p + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T\right) \frac{dV}{dT} \right]$$

$$c_V = /V = const \Rightarrow dV = 0/ = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

$$c_p = \frac{1}{\nu} \left[\left(\frac{dU}{dT}\right)_V + \left(p + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T\right) \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \right]$$

$$c_p - c_V = \frac{1}{\nu} \left(p + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T\right) \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

В случае идеального газа $\frac{dU(T)}{dV} = 0$, $c_p - c_v = R$

07. Адиабатический процесс

Вывод уравнения адиабаты.

$$\delta Q = 0$$

По первому закону термодинамики:

$$dU + p dV = 0$$

Из определения [теплоемкости](#)

$$dU = \nu C_v dT$$

$$pV = \nu RT$$

$$pdV + Vdp = \nu R dT$$

$$\frac{C_v(pdV + Vdp)}{R} = -pdV$$

$$\frac{C_v(pdV + Vdp)}{C_p - C_v} = -pdV$$

$$C_v pdV + C_v V dp = -C_p pdV + C_v pdV \Big| \cdot \frac{1}{C_v}$$

$$pdV + V dp = -\frac{C_p}{C_v} pdV + pdV$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Big| \text{ взять интеграл}$$

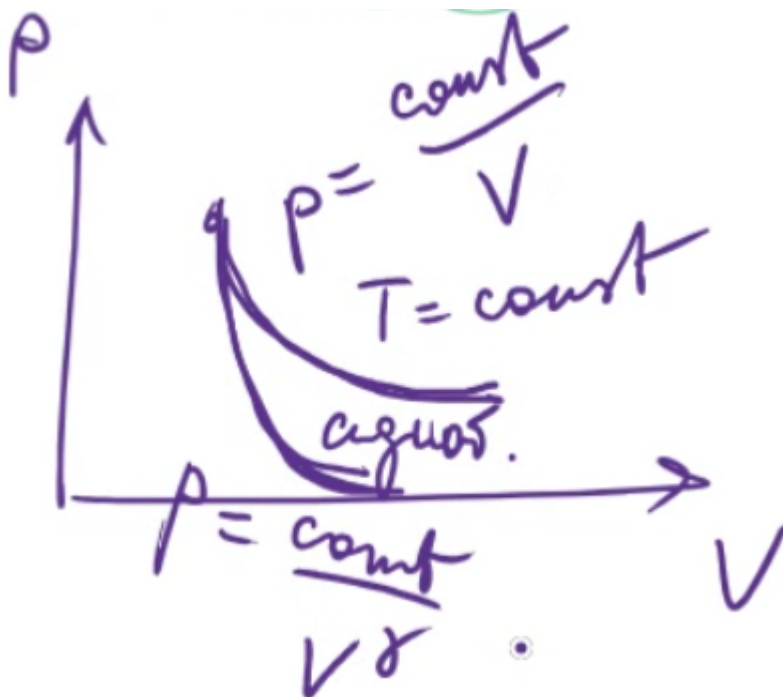
$$\ln p = -\gamma \ln V + \text{const}$$

$$\ln(pV^\gamma) = \text{const}$$

$$pV^\gamma = \text{const}$$

Уравнение адиабаты:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$



Метод цикла

(интегральный метод)

Основан на свойствах полных дифференциалов.

Для dU и dS интеграл по замкнутому кругу равен нулю.

Метод термодинамических потенциалов

(дифференциальный метод)

Термодинамика - наука феноменологическая, законы на основе экспериментов, формулы тоже получаются на основе экспериментов, но термодинамических систем очень много, а каждую нужно описать, поэтому это тяжело и дорого. Чтобы уменьшить количество термодинамических уравнений, получаемых экспериментально, придумали метод термодинамических потенциалов (зная одно уравнение, можно найти все остальные ручкой на бумаге).

В основе метода лежит использование четырех термодинамических потенциалов.

1. $U \rightarrow dU = TdS - pdV$ (внутренняя энергия)
2. $F = U - TS$ - определение, $dF = dU - TdS - SdT = /подставили dU/ = -pdV - SdT =$ (свободная энергия)
3. $I = U + pV$ - определение, $dI = dU + pdV + Vdp = /подставили dU/ = TdS + Vdp$ (энтальпия)
4. $\Phi = F + pV$ - определение, $d\Phi = dF + pdV + Vdp = -pdV - SdT + pdV + Vdp = Vdp -$ (термодинамический потенциал Гиббса)

dU получено из [первого закона термодинамики](#)

$$\delta Q = dU + pdV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

и [основного уравнения термодинамики](#):

$$TdS = dU + pdV$$

1. (3): В изобарном процессе $p = const$ вся энергия идет на изменение энтальпии $\delta Q = TdS = dI$
2. (2): В изотермическом процессе $T = const$ работа внешних сил будет равняться изменению свободной энергии $dF = -pdV$, $A_{внешн} = \Delta F$, $A_{газа} = F(V_1) - F(V_2)$
3. (4): $d\Phi = -SdT + Vdp$, T - всегда интенсивный параметр, p - часто тоже интенсивный параметр. (термод-потенциал Гиббса удобно использовать для систем с переменным числом частиц)

вывод формул всех параметров из потенциалов

Воспользуемся формулой для производных:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Для потенциала U :

$$dU = TdS - pdV$$

$$(1) T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V,$$

$$(2) p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Для потенциала F :

$$dF = -SdT - pdV$$

$$(3) S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$(4) p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

Для потенциала I :

$$dI = TdS + Vdp$$

$$() T = \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_P$$

$$() V = \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_S$$

Для потенциала Φ :

$$d\Phi = -SdT + Vdp$$

$$() S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P$$

$$(8) V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T$$

Условие Эйлера:

$$df(x, y) = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$
$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

(Мы берем вторую (перекрестную) производную от каждого потенциала короче)

Для потенциала U :

$$() \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

Для потенциала F :

$$(10) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Для потенциала I :

$$(11) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

Для потенциала Φ :

$$(12) \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V$$

09. Условия равновесия

Условия равновесия и устойчивости термодинамических систем

Если система не находится в состоянии равновесия в ней должны идти процессы, итогом которых должно стать установление [равновесного состояния](#). При этом параметры будут изменяться.

[Основное уравнение термодинамики](#) в таком случае можно преобразовать к виду

$$TdS \geq dU + pdV$$

(1) При рассмотрении [адиабатически-изолированной системы](#) то тогда $dQ = 0$, то $dS \geq 0$. Таким образом, если процесс протекает в такой системе, то энтропия в такой системе растет. При достижении равновесия, энтропия достигает максимума.

$$\delta S > 0, \delta^2 S < 0$$

$$\delta S = \sum_i \left(\frac{\delta S}{\delta x_i} \right) \delta x_i$$

$$\delta^2 S = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial y_i} \right) \delta x_i \delta y_i$$

(2) При рассмотрении изотермической системы при постоянном объеме $T = const, V = const$ имеет смысл рассмотреть потенциал:

$$dF \leq -SdT - pdV = 0,$$

потому что $dT = 0$ и $dV = 0$,

$$\delta F \leq 0$$

$$\delta^2 F > 0$$

(3) Изотермическая система при постоянном давлении: $T = \text{const}$, $p = \text{const}$

$$d\Phi \leq 0$$

$$\delta^2 \Phi > 0$$

10. Механическое описание термодинамической системы

Обобщенные координаты

С точки зрения механики состояние системы определено, если известны координаты и импульсы всех частиц в любой момент времени.

Будем использовать обобщенные координаты.

$$(q) = (q_1, q_2, \dots, q_{Nf})$$

N - частиц, f - число степеней свободы одной частицы.

$N \cdot f$ - число степеней свободы системы

Обобщенные скорости:

$$(q) = (q_1, q_2, \dots, q_{Nf})$$

Обобщенные импульсы

$$(p) = (p_1, p_2, \dots, p_{Nf})$$

Число степеней свободы

количество координат, которые необходимо задать, чтобы однозначно определить положение тела в пространстве.

Примеры

1. одноатомный газ (He, Ne, Ar, Kr, \dots) -> 3 степени свободы -> $3N$ обобщенных координат, $3N$ обобщенных импульсов -> N обобщенных переменных
2. двухатомный газ (H_2, O_2, N_2) -> 5 степеней свободы -> $5N$ обобщенных координат, $5N$ обобщенных импульсов -> $10N$ обобщенных переменных

Подход Лагранжа

Строится лагранжиан $L(q, \dot{q}, t) = K(\dot{q}) - U(q)$

Можно использовать уравнение Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{q}_k} - \frac{\delta L}{\delta q_k} = 0$$

откуда можно найти зависимость $q(t)$ и $p(t)$

Подход гамильтона

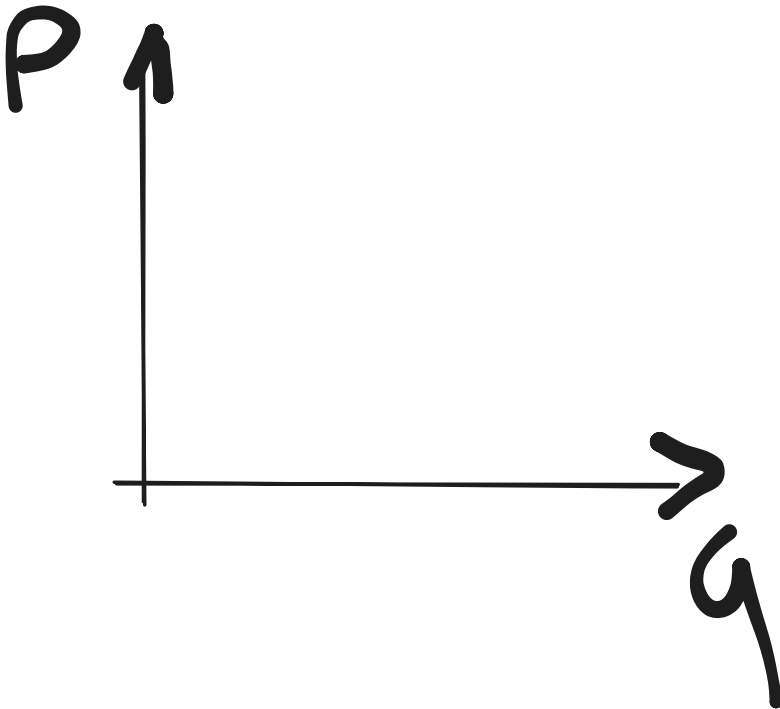
Строится гамильтониан $H = k(q, p) + U(q, p)$

И уравнение Гамильтона:

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\delta H}{\delta p_k}$$
$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta q_k}$$

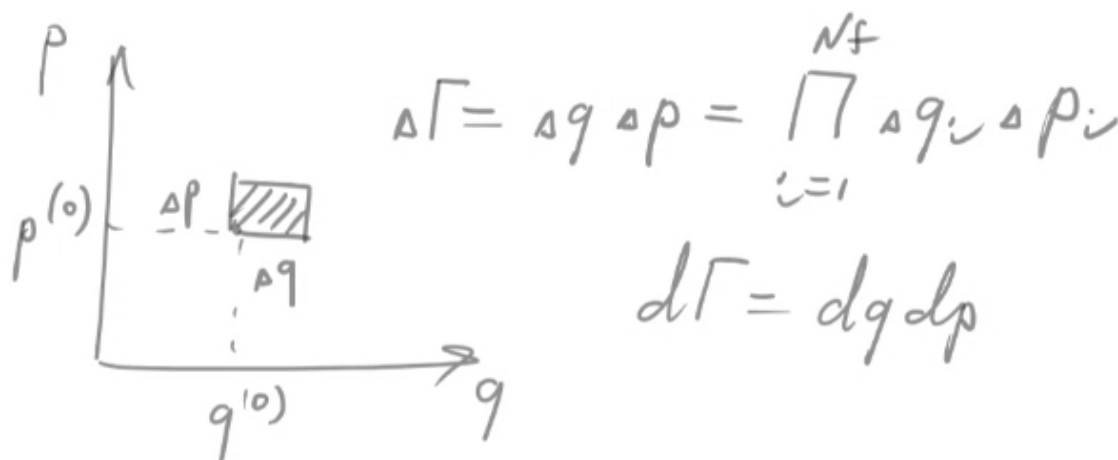
Элементы фазового пространства

Совокупность обобщенных координат и импульсов назовем фазовым пространством.



1. $(q^{(0)}, p^{(0)})$ - точка означает состояние системы.
2. С течением времени перемещается в пространстве, образуя *фазовую траекторию*. Чтобы ее найти нужно решить уравнение и найти зависимость $p(q)$.
3. Если $f(q, p) = \text{const}$, то говорят, что в фазовом пространстве задана гиперповерхность. $H(q, p) = E = \text{const}$

4. Фазовый объем:



Он состоит из фазовых точек, которые охарактеризуют состояния системы. Фазовый объем дает число возможных состояний системы в пределах $\Delta \Gamma$. Сравнивая объемы по величине мы сравниваем числа возможных состояний. Минимально фазовый объем, который заменяет фазовую точку, оно же фазовая ячейка:

$$\Delta \Gamma \geq \Delta \Gamma_0 = (2\pi\hbar)^{Nf}$$

Число возможных состояний считается:

$$\frac{d\Gamma}{\Delta \Gamma_0} = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{Nf}}$$

11. Статистическое описание термодинамической системы

В механическом описании задавались $(q, p) \rightarrow 2Nf$, в котором нужно знать параметры каждой частицы \rightarrow таким образом задавались микроскопическое описание системы. С другой стороны на эксперименте состояние системы характеризуется небольшим числом макроскопических параметров: $p, V, T, E \rightarrow \{F_n\}, n = 1, 2..k, F_i = F_i(q, p)$

Возникает вопрос:

Можно ли по замкнутому макросостоянию системы определить микросостояние системы (и наоборот)?

Если задано макросостояние системы

\rightarrow задано $F_i^{(0)}, i = 1, 2..k$

$F_i(q, p) = F_i^{(0)}$ - k уравнений с $2Nf$ переменными. \rightarrow нужно разрешить относительно q и p , тогда мы найдем микросостояние системы.

$k \ll 2Nf \rightarrow$ система не полная, решить невозможно.

Статистическое описание

Не пытаются указывать точно, какое микросостояние соответствует данному макросостоянию. Оно исходит из того, что можно указать только вероятность микросостояния. *Макроскопически задаваемая система* неизбежно должна изображаться **статистически** (через плотности вероятностей).

$\omega(q, p)$ — фазовая плотность вероятности
оно же фазовое распределение вероятностей (потому что так договорились)

Свойства фазового распределения

1. Условие нормировки (ω - вероятность, поэтому в сумме 1)

$$\int_{(q,p)} \omega(q, p) dq dp = 1$$

2. Статистическое распределение данной подсистемы не зависит от состояний отдельных подсистем
в макроскопической системе подсистем может быть очень много -> влияние какой-то конкретной подсистемы будет вытесняться влиянием всех остальных -> важно все влияние *в целом*
3. Вероятность выбранной подсистемы не зависит от начального состояния подсистемы. (потому что с течением времени оно проходит через разные состояния, каждое может быть начальным, но такой выбор не может влиять на ответ)

$\omega(q, p)$ не зависит от начального состояния

4. Статистическая независимость подсистем
Разобьем систему на две части:

$$\omega(q_1, p_1, q_2, p_2) \sim \omega(q_1, p_1) \cdot \omega(q_2, p_2)$$

Так можно сделать потому что:

- если взять конкретную подсистему и наблюдать в большом промежутке времени, то влияние других подсистем будет проявляться из-за наличия взаимодействий.

- если промежуток маленький, то тогда можно пренебречь.

> че?

- с другой стороны это взаимодействие осуществляется через частицы, находящиеся на поверхности раздела; системы макроскопические -> число на поверхности << число частиц внутри объема -> на фоне больших объемных взаимодействий можно пренебречь поверхностными взаимодействиями (?)

Нахождение статистического распределения для любой подсистемы - основная задача статистики. Если задача решена и фазовое распределение известно -> тогда можно

вычислить вероятности разных физических величин, зависящих от обобщенных координат:

Статистическое среднее

$$\bar{f} = \int_{(q,p)} f(q,p) \omega(q,p) dq dp$$

Среднее по времени

$$\tilde{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

Если они согласуются (равны), то тогда теория сходится с экспериментом.

Эргодическая гипотеза

Фазовое распределение зависит от обобщенных координат и обобщенных импульсов не прямо, а через функцию гамильтона:

$$\omega(q,p) = \omega(H(q,p))$$

Косвенные соображения:

Известно, что все наблюдаемые величины являются функциями разных параметров и обязательно являются функциями температуры.

$$f_{\text{эксперимент}} = f(\alpha, T)$$

Температура связана с внутренней энергией, $T \leftrightarrow U$.

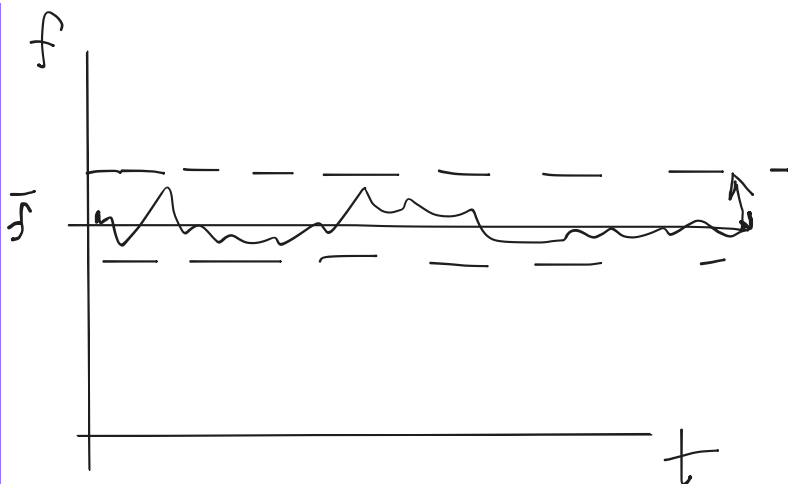
Тогда

$$f_{\text{эксперимент}} = f(\alpha, U) = \bar{f}$$

f экспериментальное и статистическое среднее должны быть равны. Поэтому \bar{f} тоже должно зависеть от U . Маловероятно, что при произвольной зависимости мы будем получать зависимость от U у статистического среднего.

Но это будет получаться всегда, если предположить, что гипотеза верна

Какова точность статистического описания



$$\overline{\Delta f} = \overline{f - \bar{f}} = \bar{f} - \bar{f} = 0$$

Количественная мера среднего значения флуктуаций:

$$\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}$$

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{(f - \bar{f})^2} = \bar{f}^2 - 2\bar{f}\bar{f} + \bar{f}^2 = \bar{f}^2 - \bar{f}^2 \neq 0$$

О точности можно судить по [относительной флуктуации](#).

12. Относительная флуктуация

$$\delta f = \frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\bar{f}} \ll 1 \Rightarrow f \sim \bar{f}$$

знаменатель

Благодаря тому что наша система макроскопическая, она всегда может быть разделена на большое число макроскопических частей.

Т.к. физические величины как правило являются аддитивными, то:

$$f = \sum_{i=1}^N f_i$$

Среднее от суммы - сумма средних:

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i$$

тогда:

$$\bar{f} \sim N$$

числитель

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{\left(\sum_i \Delta f_i\right)^2} : \Delta f_i \Delta f_k, i = k,$$

$$\Delta f_i \Delta f_k i \neq k : \overline{(\Delta f_i)^2} \neq 0,$$

$$\overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 : \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta f_i)^2} \sim N$$

тогда

$$\delta f = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} : N \gg 1 : \delta f \ll 1$$

[Статистическое описание](#) тем точнее, чем макроскопичнее система.

13. Теорема Лиувилля

При [статистическом описании](#) механической системы материальных точек рассматривается не движение одной единственной системы с заданными начальными значениями канонических переменных, а движение целой совокупности фазовых точек, изображающих набор всех возможных состояний данной системы.

Фазовый ансамбль

совокупность фазовых точек, теоретически изображающих разные всевозможные микроскопические состояния системы называется.

Если каждому состоянию приписывается определенная вероятность, т.е. вводится фазовая плотность вероятностей, то отдельная точка фазового ансамбля рассматривается как случайная величина и тогда это все называется **статистическим фазовым ансамблем**.

Возьмем статистический ансамбль. Выделим фазовый объем $\Delta\Gamma_1$ в момент времени t_1

К моменту времени t_2 те же самые точки составят фазовый объем $\Delta\Gamma_2$

Первая формулировка теоремы Луивилля

Фазовые объемы, составленные из одних и тех же фазовых точек, с течением времени не изменяются.

$$\Delta\Gamma_1 = \Delta\Gamma_2$$

Вторая формулировка теоремы Луивилля

Плотность фазовых точек вдоль фазовых траекторий с течением времени не меняется

$$\frac{d}{dt} = 0$$

Пусть у нас известная плотность фазовых точек

$$= (q(t), p(t), t)$$

Берем объемы $\Delta\Gamma_1$ и $\Delta\Gamma_2$, причем они настолько малы, что плотность в этих объемах мы можем считать одинаковыми (для простоты).

Тогда число фазовых точек:

$$\Delta n = \Delta\Gamma$$

Т.к. объемы составлены из одних и тех же точек, то ${}_1\Delta\Gamma_1 = {}_2\Delta\Gamma_2 \Rightarrow {}_1 = {}_2$

Значит $(q(t_1), p(t_1), t_1) = (q(t_2), p(t_2), t_2)$

Доказательство

Такая ситуация полностью аналогична движению жидкости в трехмерном пространстве: можно использовать уравнение непрерывности.

$$\frac{\partial}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0, \vec{j} = \vec{v}$$

Уравнение отражает закон сохранения частиц.а

(дивергенция - сумма частных производных, скаляр)

При переходе из трехмерного пространства в $2Nf$, заменим верхний предел в сумме производных:

$$\text{div} \vec{a} = \sum_{i=1}^{2Nf} \frac{\partial a_i}{\partial x_i}$$

Тогда уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{2Nf} \frac{\partial(x_i)}{\partial x_i} = 0$$

Переход к обобщенным координатам и импульсам. Импульсов и координат одинаковое количество (Nf), в сумме как раз $2Nf$ получается:

$$\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{Nf} \left(\frac{\partial(q_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(p_i)}{\partial p_i} \right) = 0$$

Рассмотрим скобку и разложим производные произведений:

$$\left(\frac{\partial(q_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(p_i)}{\partial p_i} \right) = \frac{\partial}{\partial q_i} q_i + \frac{\partial}{\partial p_i} p_i + \left(\frac{\partial q_i}{\partial q_i} + \frac{\partial p_i}{\partial p_i} \right)$$

Из уравнения Гамильтона:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Тогда вот эта скобка = 0:

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial q_i} + \frac{\partial p_i}{\partial p_i} \right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{Nf} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) = 0$$

То что в скобках: получается суммой частных производных функции $(t, q(t), p(t))$: $\frac{d}{dt}$, тогда

$$\frac{d}{dt} = 0,$$

ч.т.д. ()

Следствия:

(1)

форма фазового объема может изменяться, но объем должен оставаться постоянным.

(2)

фазовые точки в фазовом пространстве изображают возможные состояния системы. поэтому, где плотность фазовых точек больше, там будет больше вероятность обнаружить точку, изображающую состояние системы.

$$\omega(q, p) \sim (q, p)$$

$$\frac{d}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d\omega}{dt} = 0$$

Это условие будет всегда осуществляться, если зависимость ω от q и p будет осуществляться через интегралы движения. Этих интегралов движения будет очень много. Но из-за свойства статистической независимости подсистем

$$\omega(q, p) = \omega_1(q_1, p_1) \cdot \omega_2(q_2, p_2)$$

$$\ln \omega = \ln(\omega_1 \omega_2) = \ln \omega_1 + \ln \omega_2$$

-> выбираем один из семи аддитивных интеграл движения: E (энергия), \vec{P} (3 проекции импульса системы), \vec{L} (3 проекции момента импульса).

$$\ln \omega = \alpha + \beta E + \vec{\gamma} \vec{P} + \vec{\delta} \vec{L}$$

так как импульс и момент импульса характеризуют систему как целое, а нас интересует внутреннее состояние, то нам нужно оставить только первые два слагаемых: $\omega = \exp \alpha + \beta E = \text{const} \exp \beta H(q, p) \rightarrow$ подтверждение [эргодической гипотезы](#)

14. Микроканоническое распределение

Рассмотрим адиабатически изолированную систему, т.е. которая не обменивается Q с внешними телами.

Для такой системы очевидно, что:

$$H(q, p) = E = \text{const}$$

Другими словами, фазовая точка должна лежать на фазовой гиперповерхности энергии.

Микроканоническое распределение, вид которого не выводится а постулируется на основе следующих требований:

1. $\omega(q, p) = \omega(H(q, p))$, из эргодической гипотезы
2. $\omega(q, p) = 0$, если $H(q, p) \neq E$
3. $\omega(q, p)$ одинаково всюду, где $H(q, p) = E$, согласно постулату равновероятности.
4. $\int_{(q,p)} \omega(q, p) dq, dp = 1$, условие нормировки

Тогда для адиабатически изолированной системы:

$$\omega(q, p) = \frac{1}{g(E, a)} \delta(E - H(q, p, a))$$

$\frac{1}{g}$ - нормировочная константа, g - статистический вес, $\delta(x)$ - дельта функция (стремится к ∞ если $x = 0$, иначе стремится к 0).

Свойства дельта функции

(1)

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x \neq 0 \\ \infty, & \text{если } x = 0 \end{cases}$$

(2)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

(3)

$$\int_a^b \delta(x - \xi) dx = \begin{cases} 1, & \xi \in [a, b] \\ 0, & \xi \notin [a, b] \end{cases}$$

(4)

$$\int_a^b f(x) \delta(x - \xi) dx = \begin{cases} f(\xi), & a \leq \xi \leq b \\ 0, & \xi \notin [a, b] \end{cases}$$

(5)

$$-\xi(x) = \xi(x)$$

(6)

$$\int \delta(\alpha x) dx = \int \delta(x) \frac{dy}{|\alpha|} = \frac{1}{|\alpha|}$$

$$\delta(\alpha x) = \frac{\delta(x)}{|\alpha|}$$

Чтобы найти статистический вес воспользуемся условием нормировки:

$$\int \omega(q, p) dq dp = \frac{1}{g(E, a)} \int_{(q, p)} \delta(E - H(q, p, a)) dq dp = 1$$

$$g(E, a) = \int_{(q, p)} \delta(E - H(q, p, a)) dq dp = 1$$

На практике эту формулу не применяют никогда, потому что расчет по этой формуле практически невозможен. Применяется только для аналитики.

Статистическое среднее

$$\bar{F} = \int_{(q, p)} F(q, p) \frac{1}{g(E, a)} \delta(E - H(q, p, a)) dq dp$$

Величина статистического веса имеет наглядный геометрический смысл:

$$\int_{E_0}^E g(\mathcal{E}, a) d\mathcal{E} = \int_{(q, p)} dq dp \int_{E_0}^E \delta(\mathcal{E} - H(q, p, a)) d\mathcal{E}$$

$$= \int_{(q, p)} dq dp \cdot \begin{cases} 1, & E_0 \leq H(q, p, a) \leq E, \\ 0, & H(q, p, a) > E \end{cases}$$

Это равно фазовому объему, заключенному внутри гиперповерхности энергии, только в знаменателе надо добавить $\frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nf}}$ но это константа типа.

$$= \int_{\{H(q, p, a) \leq E\}} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^{Nf}} = \Gamma(E, a)$$

$$E_0 = \min(H(q, p, a)) - \text{потенциальная энергия в устойчивом равновесии}$$

Фазовый объем является основной расчетной характеристикой в случае микроканонического распределения.

Тогда статистический вес - плотность состояний по энергии.

$$g(E, a) = \frac{\partial \Gamma(E, a)}{\partial E}$$

Формулы для термодинамических функций

$$d \ln(\Gamma) = \frac{1}{\Gamma} \left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_a dE + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial a} \right)_E da \right)$$

$$\Gamma(E, a) = \int_{(q,p)} \int_{E_0}^E \delta(\mathcal{E} - H(q, p, a)) dq dp d\mathcal{E}$$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial a} \right)_E &= \int_{(q,p)} dq dp \left\{ \int_{E_0}^E \frac{\partial \delta(\mathcal{E} - H)}{\partial (\mathcal{E} - H)} \frac{\partial (\mathcal{E} - H)}{\partial a} d\mathcal{E} \right\} \\ &= \int_{(q,p)} dq dp \left\{ \int_{E_0}^E \frac{\partial \delta(\mathcal{E} - H)}{\partial (\mathcal{E} - H)} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a} d\mathcal{E} - \frac{\partial H}{\partial a} \int_{E_0}^E \frac{\partial \delta(\mathcal{E} - H)}{\partial (\mathcal{E} - H)} d\mathcal{E} \right\} = \end{aligned}$$

Т.к. H не зависит от E то вторую часть можно проинтегрировать как $\delta(\mathcal{E} - H)|_{E_0}^E$

Первую часть можно посчитать по частям: $0 - \frac{\partial E_0}{\partial a} \delta(E_0 - H(q, p, a))$

$$= - \int_{(q,p)} \frac{\partial H(q, p, a)}{\partial a} \delta(E_0 - H(q, p, a)) dq dp - \frac{\partial E_0}{\partial a} g(E_0, a) =$$

$$= g(E, a) \left(- \frac{\partial H}{\partial a} \right) = g(E, a) \cdot \bar{A}$$

\bar{A} - обобщенная макроскопическая сила

$$d(\ln \Gamma) = \frac{g(E, a)}{\Gamma} [dE + \bar{A} da]$$

Очень похоже на [основное уравнение термодинамики](#). Если сравнить с ним, то можно получить следующее:

$k = R/N_a$ - постоянная Больцмана

$$S = k \ln \Gamma$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{g}{\Gamma} = \frac{k}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E}$$

$$T = \left(\frac{k}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)^{-1}$$

$$p = \frac{1}{g(E, V)} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_E = \frac{\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_E}{\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_V}$$

Микроканоническое распределение не всегда удобно, потому что

1. нету строго изолированных систем
2. сложно рассчитывать многомерные объемы в некоторых системах

Рассмотрим случай, когда система может обмениваться энергией с окружающей средой, причем это **изотермическая система с постоянным числом частиц**.

$$T = \text{const}, N = \text{const}$$

Рассмотрим ее в контакте с термостатом, который настолько большой (частиц больше), что при передаче энергии из нашей системы термостату его энергия почти не меняется \rightarrow температура термостата тоже не меняется, а наша система находится в постоянном контакте с ним, поэтому у системы тоже температура не меняется.

Термостат: $N_1 \gg N, E_1 \gg E, E_1 + \Delta E \sim E_1$

В итоге все остальные взаимодействия со внешней средой кроме термостата можно исключить: *система + термостат - адиабатически изолированная система*

Для нее можно записать микроканоническое распределение:

$$\omega(q, p, Q, P) = \frac{1}{g(E, a)} \delta(E_1 + E - H(q, p, Q, P))$$

(1)

$$H(q, p, Q, P) = H(q, p) + H_1(Q, P) + U(q, Q)$$

H_1 - функция гамильтона термостата и U - взаимодействие частиц системы и частиц термостата (на поверхности \rightarrow очень мало \rightarrow можно пренебречь)

$$H \sim H + H_1$$

(2)

$$\begin{cases} N_1 \rightarrow \infty \\ E_1 \rightarrow \infty \end{cases} \Rightarrow \frac{E_1}{\frac{3}{2}N_1} = \Theta = \text{const} \text{ энергия на одну частицу постоянна}$$

$3/2$ просто для удобства, все равно константа же. Обозначим:

$$\frac{3}{2}N_1 = M$$

$$E = M\Theta$$

Чтобы получить каноническое распределение системы нужно проинтегрировать микроканоническое распределение по переменным термостата, чтобы остались только q и p .

$$\omega(q, p) = \int_{(Q, P)} \omega(q, p, Q, P) dQ dP = \frac{1}{g(E_1)} \int_{(Q, P)} \delta(E_1 - H(q, p) - H_1(Q, P)) dQ dP$$

Теперь нужно понять что такое H_1 . По идее H_1 не должно влиять на вид $w(q, p)$: возьмем самый простой вид - идеальный одноатомный газ.

$$H_1(Q, P) = \sum_{i=1}^{3N_1} \frac{p_i^2}{2m}$$

обозначим

$$E_1 - H(q, p) = \mathcal{E}$$

тогда интеграл очень похож на:

$$g(E) = \int \delta(E - H(q, p)) dq dp$$

$$\Gamma = \int_{H \leq E} dq dp$$

$$g(E) = \frac{\partial \Gamma}{\partial E}$$

Поэтому вычислять интеграл для ω нужно тоже вычислять таким образом:

$$w(q, p) = \frac{1}{g(E_1)} \frac{\partial \Gamma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}}$$

$$\omega(q, p) = V_1^{N_1} M \mathcal{E}^{M-1} a(N_1)$$

$$M = \frac{3}{2} N_1 \gg 1 \Rightarrow M - 1 \approx M$$

$V_1^{N_1}$ тоже можно объединить с $a(N_1)$

$$\omega(q, p) = b(N_1) \mathcal{E}^M = b(N_1) (E_1 - H(q, p))^M = b(N_1) E_1^M \left(1 - \frac{H(q, p)}{E_1} \right)^M =$$

можно еще раз вынести в функцию C

$$= C(M, \Theta) \left(1 - \frac{H(q, p)}{M\Theta} \right)^M$$

Теперь устремим $N_1 \rightarrow \infty \Rightarrow M \rightarrow \infty$

$$\lim_{M \rightarrow \infty} C(M, \Theta) \left(1 - \frac{H(q, p)}{M\Theta} \right)^M$$

Предел C всегда существует:

$$\lim_{M \rightarrow \infty} C(M, \Theta) = C(\Theta)$$

А в скобке можно использовать второй замечательный предел:

Каноническое распределение Гиббса

$$\omega(q, p) = C(\Theta) \exp - \frac{H(q, p)}{\Theta} = \frac{1}{Z} \exp - \frac{H(q, p)}{\Theta} = \exp - \frac{F - H(q, p)}{\Theta}$$

$C(\Theta)$ - константа для нормировки, обычно обозначается как $\frac{1}{Z}$ или $\exp \frac{F}{\Theta}$, где Z - интеграл состояний, который находится из условия нормировки.

$$Z = \int_{(q,p)} \exp - \frac{H(q, p)}{\Theta} dqdp$$

И Z является основной расчетной характеристикой для изотермических систем с постоянным числом частиц.

Каноническое распределение и термодинамика

Покажем, что параметры Θ и F , входящие в каноническое распределение, обладают теми же свойствами, которыми обладают абсолютная температура и свободная энергия в термодинамике.

Если мы знаем распределение, описывающие термодинамическую систему, то мы можем посчитать статистическое среднее для любой физической величины.

$$f(q, p) : \bar{f} = \int_{(q,p)} f(q, p) \omega(q, p) dqdp$$

Для изотермической системы с постоянным числом частиц используется [каноническое распределение Гиббса](#).

В общем случае функция гамильтона зависит еще и от внешних параметров a . -> Фазовое распределение тоже зависит от a .

$$H(q, p, a) \Rightarrow \omega(q, p, a) \Rightarrow \begin{cases} Z = Z(\Theta, a), \\ F = F(\Theta, a) \end{cases}$$

Найдем производные Z :

$$Z = \exp - \frac{F}{\Theta} = \int e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}} dqdp$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \Theta} = e^{-\frac{F}{\Theta}} \left(\frac{F}{\Theta^2} - \frac{1}{\Theta} \frac{\partial F}{\partial \Theta} \right) = \int e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}} \frac{H(q, p)}{\Theta^2} dqdp \quad \Bigg| \quad e^{\frac{F}{\Theta}} \cdot \Theta^2$$

$$F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta} = \int e^{\frac{F-H(q,p,a)}{\Theta}} H(q, p, a) dqdp = \bar{H}(q, p, a) \equiv U$$

$$U = F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta}, (*)$$

U - внутренняя энергия системы

$$\frac{\partial Z}{\partial a} = e^{-\frac{F}{\Theta}} \left(-\frac{1}{\Theta} \right) \frac{\partial F}{\partial a} = \int e^{-\frac{H}{\Theta}} \left(-\frac{1}{\Theta} \right) \frac{\partial H}{\partial a} dqdp \quad \Bigg| \quad e^{\frac{F}{\Theta}} (-\Theta)$$

$$\frac{\partial F}{\partial a} = \int \omega(q, p) \frac{\partial H}{\partial a} dq dp = \overline{\frac{\partial H}{\partial a}} = \bar{A}$$

$$\bar{A} = -\frac{\partial F}{\partial a} (**)$$

A - обобщенная сила

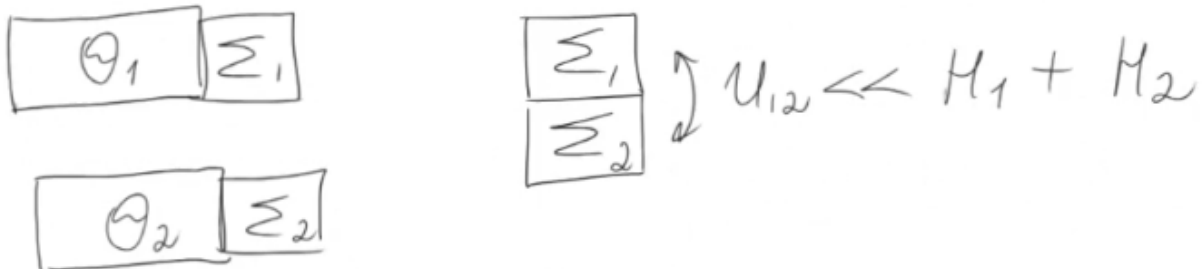
Покажем, что Θ обладает свойствами температуры:

(1) *физический подход*

Если две равновесные системы обладают одинаковым параметром Θ , то приведении их в контакт этот параметр не меняется. Иначе система будет неравновесной ([нулевое начало термодинамики](#))

Пусть имеется две системы Σ_1 Σ_2 , первоначально находившиеся в тепловом контакте с двумя термостатами (Θ_1 , Θ_2).

Отсоединим эти системы от термостатов и приведём в тепловой контакт друг с другом.



Это "отключает" энергии взаимодействия систем с термостатами и "включает" энергии взаимодействия U_{12} между системами.

Но это взаимодействие осуществляется только через частицы, находящиеся на поверхности, но количество таких частиц не велико: $U_{12} \ll H_1 + H_2$.

Каждая система остается равновесной по отдельности:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_1 : \omega(q_1, p_1) &= e^{\frac{F_1 - H_1}{\Theta_1}} \\ \Sigma_2 : \omega(q_2, p_2) &= e^{\frac{F_2 - H_2}{\Theta_2}} \end{aligned} \right\}$$

$$\Sigma_1 + \Sigma_2 : \\ \omega = \omega_1 \cdot \omega_2 = \exp \left(\frac{F_1}{\Theta_1} + \frac{F_2}{\Theta_2} \right) \exp \left(-\frac{H_1}{\Theta_1} \right) \exp \left(-\frac{H_2}{\Theta_2} \right)$$

При этом $\exp \left(\frac{F_1}{\Theta_1} + \frac{F_2}{\Theta_2} \right)$ - нормировочная константа, а другие две экспоненты нужно объединить, мешается только разные Θ . Если хотим объединить например так:

$$\exp \left(-\frac{[H_1 + H_2]}{\Theta_1} \right),$$

то нужно дописать еще и

$$\exp \left(\frac{H_2}{\Theta_1} - \frac{H_2}{\Theta_2} \right)$$

И если $\Theta_1 \neq \Theta_2$, то эта экспонента $\neq 0$, тогда ансамбль неравновесный.

А если $\Theta_1 = \Theta_2$, то экспонента = 0 и ансамбль равновесный.

=> Свойства такие же как у температуры.

(2) математический подход

$$(*) : u = F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta}$$

$$\begin{aligned} dU &= dF(\Theta, a) - \frac{\partial F}{\partial \Theta} d\Theta + \Theta d\left(-\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right) = \\ &= \frac{\partial F}{\partial \Theta} d\Theta + \frac{\partial F}{\partial a} da - \frac{\partial F}{\partial \Theta} d\Theta + \Theta d\left(-\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right) = \\ &= \frac{\partial F}{\partial a} da + \Theta d\left(-\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right) = \end{aligned}$$

Воспользовавшись (**):

$$dU + \bar{A}a = \Theta d\left(-\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right)$$

Согласно [первому началу термодинамики](#)

$$dU + p dv = \delta Q$$

Тогда:

$$\frac{\delta Q}{\Theta} = d\left(-\frac{\partial F}{\partial \Theta}\right)$$

Тогда можно сделать вывод, что Θ должно быть пропорционально температуры, потому что $\delta Q/T = dS$ - полный дифференциал (как и тут).

$$\Theta \sim T$$

$$\Theta = kT,$$

где k - постоянная Больцмана

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Подставим в (*) и заменим $\Theta = kT$

$$\begin{aligned} U &= F - kT \frac{\partial F}{\partial (kT)} = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \\ &= F + TS \\ F &= U - TS \end{aligned}$$

(свободная энергия Гиббса)

Для констант:

$$Z = \exp\left(-\frac{F}{\Theta}\right) = \exp\left(-\frac{F}{kT}\right)$$

$$F = -kT \ln Z$$

Если рассчитаем интеграл состояний Z , то можно найти F и оттуда через [метод потенциалов](#) можно найти все что хошь:

$$U = F - T \left(-k \ln Z - kT \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) \right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

16. Парадокс Гиббса

Рассмотрим идеальный одноатомный газ:

N одинаковых молекул с массой m и находится в объеме V .

Вычислим свободную энергию такого газа:

$$F(\Theta, a) = -\Theta \ln Z(\Theta a)$$

$$F = -kT \ln Z$$

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

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

Если на газ действуют только внешние упругие силы стенок сосуда, то $U = 0$ внутри сосуда и $U \rightarrow \infty$ на стенках сосуда. Тогда если интегрировать внутри сосуда, то $U = 0$:

$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp\left(-\frac{1}{2mkT} \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)\right) \prod_{i=1}^N dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \int_{\{(x_i, y_i, z_i) \in V\}} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \right\}^{3N} \end{aligned}$$

$3N$ интегралов для импульсов - интегралы Пуассона, их результат интегрирования известен:

$$Z = \frac{V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$

Тогда можно посчитать остальное:

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln V - \frac{3}{2}NkT \ln T - \frac{3}{2}NkT \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right)$$

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}$$

$$pV = NkT = \frac{N}{N_A} k N_A T = \nu RT$$

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} N \ln T \right) =$$

$$= \frac{3}{2} kTN = \frac{3}{2} \nu RT$$

$$C_V = \frac{1}{\nu} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + \frac{3}{2} Nk + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right)$$

Выражение для U получилось абсолютно правильным. Для молярной теплоемкости тоже. Уравнение состояния $pv = \nu RT$ тоже. А вот выражения для S и F - нет.

Как следует из эксперимента, функции состояния (F, S, Φ, I, U) должны быть аддитивными.

Проверим аддитивность F и S . Для этого увеличим систему в α раз:

$$F_\alpha = -kT \ln Z = -\alpha NkT \ln \alpha V - \frac{3}{2} \alpha NkT \ln T - \frac{3}{2} \alpha NkT \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right)$$

Вынести α за скобку нельзя из-за $\ln \alpha V$.

$$S = \alpha Nk \ln \alpha V + \frac{3}{2} \alpha Nk \ln T + \frac{3}{2} \alpha Nk + \frac{3}{2} \alpha Nk \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right)$$

Аналогично.

Чтобы устранить этот недостаток нужно добавить в знаменатель $N!$.

$$Z = \int_{(q,p)} \exp \left(-\frac{H(q,p)}{kT} \right) \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^{Nf} N!}$$

Тогда:

$$Z = \frac{V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln V - \frac{3}{2} NkT \ln T - \frac{3}{2} NkT \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right) + kT \ln N!$$

По формуле Стирлинга для больших N :

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

$$\ln N! = N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} \approx N \ln N$$

Тогда:

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln V - \frac{3}{2}NkT \ln T - \frac{3}{2}NkT \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right) + NkT \ln N$$

$$\begin{aligned} F_\alpha = -kT \ln Z &= -(\alpha N)kT \ln(\alpha V) - \frac{3}{2}(\alpha N)kT \ln T - \frac{3}{2}(\alpha N)kT \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right) + (\alpha N)kT \ln(\alpha N) \\ &= -(\alpha N)kT \ln \alpha - (\alpha N)kT \ln V - \\ &\quad - \frac{3}{2}(\alpha N)kT \ln T - \frac{3}{2}(\alpha N)kT \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right) + \\ &\quad + (\alpha N)kT \ln \alpha + (\alpha N)kT \ln N = \\ &= -(\alpha N)kT \ln V - \\ &\quad - \frac{3}{2}(\alpha N)kT \ln T - \frac{3}{2}(\alpha N)kT \ln \left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2} \right) + \\ &\quad + (\alpha N)kT \ln N = \end{aligned}$$

Тогда α выносится. Аналогично доказывается аддитивность S .

Физический смысл:

$N!$ подставляется в формулу для расчета фазового объема $\frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^{Nf}N!}$ -> мы уменьшаем количество возможных состояний системы в $N!$ раз. Этот множитель отражает квантово-механический **принцип тождественности**, то есть мы отбрасываем тождественные состояния системы (состояния в которых одинаковые частицы могут попарно меняться местами, потому что такие изменения не отличимы). В системе из N частиц возможны $N!$ перестановок.

В системах с постоянным количеством частиц этот множитель можно не учитывать, все равно константа же. В изотермических или адиабатически изолированных системах с переменным количеством частиц он обязателен.

$$\Gamma = \int_{\{H \leq E\}} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^{Nf}N!}$$

$$Z = \int_{(q,p)} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^{Nf}N!}$$

17. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы

и теорема о вириале

Изотермическая система с постоянным числом частиц. $N = const, T = const$

Можно воспользоваться каноническим распределением Гиббса:

$$\omega(q, p) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{H(q, p)}{kT} \right)$$

Обозначим все координаты и импульсы через X_k . Если $k \leq Nf$, то это координата, если $Nf < k \leq 2Nf$, то импульс.

Рассмотрим фазовое среднее по каноническому ансамблю от величины:

$$\overline{X_k \frac{\partial H}{\partial X_l}}, \quad k, l = 1, 2, \dots, 2Nf$$

$$\overline{X_k \frac{\partial H}{\partial X_l}} = \int X_k \frac{\partial H}{\partial X_l} \cdot \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \prod_{i=1}^{2Nf} dX_i$$

Выделим интеграл по dX_l :

$$\frac{1}{Z} \int \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^{2Nf} dX_i \int_{-\infty}^{\infty} X_k \frac{\partial H}{\partial X_l} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) dX_l$$

$$\frac{\partial H}{\partial X_l} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) = \frac{\partial}{\partial X_l} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) (-kT)$$

Обозначим:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} X_k \frac{\partial H}{\partial X_l} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) dX_l$$

И проведем замену:

$$I = (-kT) \int X_k \frac{\partial}{\partial X_l} \left[\exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \right] dX_l$$

$$I = (-kT) \left\{ X_k \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \delta_{kl} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) dX_l \right\}$$

(1) Пусть $X_l = p$.

$$H = K + U$$

$$K = \frac{p^2}{2m} \xrightarrow{p \rightarrow \pm \infty} \infty$$

$$\Rightarrow H \rightarrow \infty, \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \rightarrow 0$$

(2) Пусть $X_l = q$

$$U = U(q)$$

$$U \xrightarrow{x \rightarrow \pm \infty} \infty$$

$$\Rightarrow H \rightarrow \infty, \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \rightarrow 0$$

То есть независимо от того X импульс или координата, первое слагаемое 0.

Подставим интеграл I :

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \int \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq l}}^{2Nf} dX_i \cdot \delta_{kl}(kT) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dX_l &= \\ = \frac{1}{Z} \int \prod_{i=1}^{2Nf} dX_i \left\{ (kT) \delta_{kl}(kT) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right\} &= \\ = (kT) \delta_{kl}(kT) \int \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \prod_{i=1}^{2Nf} dX_i = kT \delta_{kl}(kT) \end{aligned}$$

Потому что условие нормировки для фазового распределения (см интеграл).

Для $k = l$ (индексы):

$$\frac{1}{2} \overline{X_k \frac{\partial H}{\partial X_k}} = \frac{kT}{2} (*)$$

(1) Рассмотрим частный случай для (*), в котором $X_k \rightarrow p_k$:

$$\frac{1}{2} \overline{p_k \frac{\partial H}{\partial p_k}} = \frac{kT}{2}$$

Так как потенциальная энергия от импульса не зависит:

$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{\partial K}{\partial p_k} = \frac{\partial}{\partial p_k} \left(\sum_{i=1}^{Nf} \frac{p_i^2}{2m} \right) = \frac{p_k}{m}$$

Потому что везде будет ноль где $i \neq k$. Подставим:

$$\frac{\overline{p_k^2}}{2m} = \frac{kT}{2}, \quad k = 1, 2, \dots, Nf$$

 слева k - просто индекс, справа k - постоянная Больцмана

Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы

Таким образом, на k -тую степень свободы системы в среднем приходится кинетическая энергия $K = \frac{kT}{2}$.

Эта теорема позволяет быстро оценить энергию систем. Если можно легко расписать функцию Гамильтона, то можно использовать.

Например для одноатомного газа:

$$\begin{aligned} \rightarrow F &= -kT \ln Z \rightarrow U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \\ U &= \overline{H} = \overline{\sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m}} = \sum_{k=1}^{3N} \overline{\frac{p_k^2}{2m}} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{kT}{2} = \frac{kT}{2} \cdot 3N = \\ &= \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \nu RT \end{aligned}$$

(2) Рассмотрим частный случай для (*), в котором $X_k \rightarrow q_k$:

$$\frac{1}{2} \overline{q_k \frac{\partial H}{\partial q_k}} = \frac{kT}{2}$$

Величина была названа Клаудиусом Вириалом:

$$\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{Nf} q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{Nf} q_k A_k,$$

где A_k - обобщенная сила: $A_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$

Теорема о вириале

На одну степень свободы системы в среднем приходится вириал $\frac{kT}{2}$.

Следствие: предположим, что $U = U(q_1, \dots, q_{Nf})$ зависит квадратичным образом:

$$U = \alpha_k q_k^2 + \Phi(q_1, \dots, q_{Nf})$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = \alpha_k \cdot 2q_k$$

$$\frac{1}{2} \overline{q_k \frac{\partial H}{\partial q_k}} = \overline{\alpha_k q_k^2} = \frac{kT}{2}$$

Таким образом, если степень зависит от q квадратичным образом, то на степень свободы приходится потенциальная энергия в среднем $kT/2$.

Используется как и предыдущая теорема, но для других систем:

Пример: линейный гармонический осц-р:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

$$T = \text{const}$$

$$U = \overline{H} = \overline{\frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}} = \overline{\frac{p_x^2}{2m}} + \overline{\frac{m\omega^2 x^2}{2}}$$

$\frac{kT}{2}$ $\frac{kT}{2}$

18. Системы с переменным числом частиц

$$T = \text{const}$$

$$N \neq \text{const}$$

Такое может быть при:

1. медленная химическая реакция
2. фазовый переход: вода \leftrightarrow пар
3. излучение - фотонный газ

μ - **Химический потенциал** -

физическая величина, на которую изменяется энергия всей системы при добавлении одной частицы. (то есть учитывается взаимодействие)

То что число частиц может изменяться требует уточнений основных уравнений термодинамики, т.к. является новым источником изменения энергии.

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (1)$$

Первое определение:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V=\text{const}}$$

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \quad (2)$$

Второе определение:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$\Phi = F + pV$$

$$d\Phi = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (3)$$

Третье определение:

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p,T}$$

Термодинамический потенциал Гиббса является: $\Phi(N, p, T)$

Известно, что Φ является аддитивной величиной.

$$\Phi = \tilde{\Phi}(p, T) \cdot N,$$

где $\tilde{\Phi}$ - удельный термодинамический потенциал Гиббса (приходящийся на одну частицу)

тогда по третьему определению:

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p,T} = \tilde{\Phi}(p, T)$$

$$d\mu = d\tilde{\Phi} = \left/ (3) \right/ = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp$$

=> Термодинамический смысл μ :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\tilde{S}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \tilde{V}$$

Ω - Большой термодинамический потенциал

Из второго определения химического потенциала:

$$F = \mu N + \Omega(v, T, \mu, N)$$

Определение:

$$\Omega = F - \mu N$$

$$d\Omega = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV + \mu dN - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu$$

=> Термодинамический смысл Ω :

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu}$$

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu}$$

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

Уравнение Гиббса-Гельмгольца для систем с переменным числом частиц:

$$U = F + TS = \Omega + \mu N + TS = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu}$$

Большое каноническое распределение

Рассмотрим изотермическую систему $T = \text{const.}$

Для момента времени $t \rightarrow N$ число частиц N .

$$\begin{aligned} \omega_N(q_N, p_N) &= \frac{1}{Z_N} \exp \left(-\frac{H_N(q_N, p_N)}{kT} \right) = \\ &= \exp \left(\frac{F - H_N(q_N, p_N)}{kT} \right) = \\ &= \exp \left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(q_N, p_N)}{kT} \right) \end{aligned}$$

Для момента времени $t' \rightarrow N'$ число частиц N' .

$$\omega = \exp \left(\frac{\Omega + \mu N' - H_{N'}(q_{N'}, p_{N'})}{kT} \right)$$

Нужно рассматривать N как переменную. Тогда вид большого канонического распределения такой:

$$\omega(q_N, p_N, N) = \exp \left(\frac{\Omega}{kT} \right) \cdot \exp \left(\frac{\mu N - H_N(q_N, p_N)}{kT} \right)$$

Используется понятие **большой статистической суммы**: $Z = \exp \left(-\frac{\Omega}{kT} \right)$
(после нахождения Z можно найти Ω , а оттуда можно найти что угодно)

$$\Omega = -kT \ln Z$$

Находится из условия нормировки (не забыть перебрать еще и все возможные числа частиц)

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{(q_N, p_N)} \omega(q_N, p_N, N) \frac{dq_N dp_N}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}} &= 1 \\ \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) \int \exp \left(-\frac{H_N(q_N, p_N)}{kT} \right) \frac{dq_N dp_N}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}} &= 1 \end{aligned}$$

Тогда большая статистическая сумма:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) \cdot Z_N \\ Z_N &= \int_{(q_N, p_N)} \exp \left(-\frac{H_N(q_N, p_N)}{kT} \right) \frac{dq_N dp_N}{N! (2\pi\hbar)^{Nf}}, \end{aligned}$$

где Z_n - интеграл состояний для системы с фиксированным числом частиц.

19. Распределение Максвелла-Больцмана

Рассмотрим $T = const, N = const$ систему.

Воспользуемся каноническим распределением Гиббса:

$$\omega(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(q, p)}{kT}}$$

$$H(q, p) = K(p) + U(q)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\vec{r}_i)$$

Если не учитываем взаимодействие частиц друг с другом, т.е. считать идеальным газом, то тогда можно считать потенциальную энергию аддитивной функцией. (не учитывать зависимость от $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$)

Тогда можно записать функцию Гамильтона как сумму одночастичных функций Гамильтона:

$$\sum_{i=1}^N h(\vec{p}_i, \vec{r}_i)$$

$$\omega(q, p) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N h(\vec{p}_i, \vec{r}_i) \right) = \prod_{i=1}^N C_i \exp \left(-\frac{h_i}{kT} \right)$$

(Мы просто переписали как произведение экспонент, а нормировочную константу Z переписали как произведение C).

То что стоит внутри произведения - **одночастичное распределение Максвелла-Больцмана**.

$$\omega(\vec{p}, \vec{q}) = C \exp \left(-\frac{\vec{p}^2}{2mkT} \right) \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{kT} \right)$$

Если рассматривать $C = A \cdot B$, то получим произведение двух распределений: **распределения Максвелла и распределения Больцмана**

$$\omega(\vec{p}, \vec{q}) = A \exp \left(-\frac{\vec{p}^2}{2mkT} \right) \cdot B \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{kT} \right) = \omega_M(\vec{p}) \cdot \omega_B(\vec{r})$$

Распределение Максвелла

В декартовой системе координат:

$$d\omega(p_x, p_y, p_z) = A \exp \left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} \right) dp_x dp_y dp_z$$

Если воспользоваться условием нормировки:

$$\int_{(\vec{p})} \omega_M(\vec{p}) d\vec{p} = 1$$

$$A = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}$$

Можно перейти к скоростям:

$$d\omega(v_x, v_y, v_z) = A' \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z$$

$$\int_{(\vec{v})} \omega_M(\vec{v}) d\vec{v} = 1$$

$$A' = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-\frac{3}{2}}$$

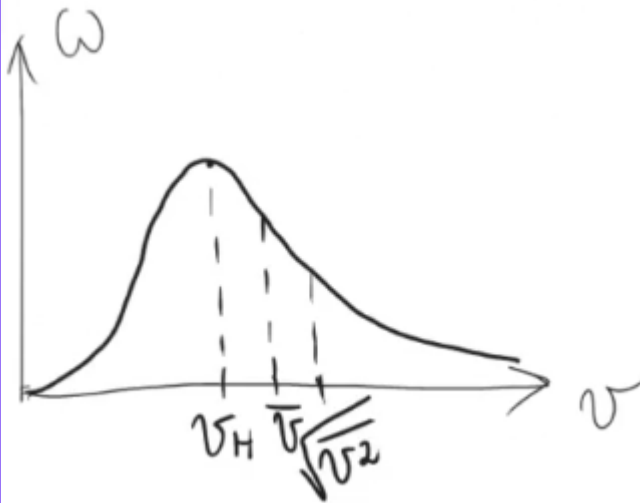
В сферической системе координат:

$$d\omega(v, \theta, \phi) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$$

Если зависимость от углов не интересует:

$$d\omega(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = \omega(v) dv$$

Распределение Максвелла дает вероятность скорости частицы.



Можно найти наиболее вероятную скорость, среднюю скорость и среднюю квадратичную скорость.

// todo: вывести

Распределение Больцмана

$$d\omega(\vec{r}) = B \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r}$$

В декартовой системе координат: $d\vec{r} \equiv dV = dx dy dz$

Константа B находится из условия нормировки:

$$B \int_{[V]} \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{kT} \right) d\vec{r} = 1$$

В общем виде посчитать нельзя, потому что U у каждой системы своя, поэтому

$$\omega_B(\vec{r}) = \frac{\exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{kT} \right)}{\int_{[V]} \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{kT} \right) d\vec{r}}$$

Распределение Больцмана дает вероятность обнаружить частицу в элементе объема $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}]$. Пригодно только для идеального газа.

Можно получить бараметрическую формулу:

$$U(z) = mgz$$

$$\omega(z) \sim \exp \left(-\frac{mgz}{kT} \right)$$

$$p(z) = p_0 \exp \left(-\frac{mgz}{kT} \right),$$

где p_0 - давление на поверхности Земли, а с высотой z давление убывает экспоненциально.

20. Квантовое каноническое распределение

В статистической физике рассматриваются макроскопические системы, состоящие из отдельных частиц и эти частицы подчиняются квантовым законам.

Рассмотрим систему $T = const, N = const$:

Можно использовать распределение Гиббса:

$$\omega(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(q, p)}{kT}}$$

Как использовать Гиббса для квантовых законов? Оно верно только для законов классической физики.

Анализ поведения конкретных систем показывает, что в статистической физике формальному условию перехода $\hbar \rightarrow 0$ соответствует переход к высоким температурам. Подразумевается, что из параметров конкретной системы может быть сконструирована некая величина T_0 - характеристическая температура, высокими температурам будут считаться $T \gg T_0$. Для таких температур все классические законы пригодны. Для температур ниже T_0 классическая теория не может объяснить то что получается при эксперименте (твердых тел, молекулярных газов, законы излучения для черного тела).

Чтобы перейти от классического к квантовому нужно заменить H на \hat{H} , тогда $\hat{\omega}$ станет матрицей плотности вероятности:

$$\hat{\omega} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}$$

Найдём матричные элементы этой матрицы в энергетическом представлении. Будем считать, что решение стационарного уравнения Шрёдингера нам известно:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n : \psi_n, E_n$$

Тогда матричный элемент:

$$\begin{aligned} \langle m|\hat{\omega}|n\rangle &= \int \Psi_m^*(\xi)\hat{\omega}\Psi_n(\xi)d\xi = \int \Psi_m^*(\xi)\frac{1}{Z}e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}\Psi_n(\xi)d\xi \\ &= \frac{1}{Z} \int \Psi_m^*(\xi) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-\frac{\hat{H}}{kT})^l}{l!} \Psi_n(\xi)d\xi = \\ &= \frac{1}{Z} \int \Psi_m^*(\xi) \hat{H}^l \Psi_n(\xi) d\xi = \frac{1}{Z} \int \Psi_m^*(\xi) E_n^l \Psi_n(\xi) d\xi = \\ &= \frac{1}{Z} \int \Psi_m^*(\xi) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-\frac{E_n}{kT})^l}{l!} \Psi_n(\xi)d\xi = \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \int \Psi_m^*(\xi)\Psi_n(\xi)d\xi = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \delta_{nm} \end{aligned}$$

Таким образом:

$$\hat{\omega} = \begin{pmatrix} \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_1}{kT}} & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_2}{kT}} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \end{pmatrix}$$

$$\langle m|\hat{\omega}|n\rangle \equiv \omega_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

Это не совсем точное квантовое распределение, оно даёт вероятность конкретного значения энергии.

Квантовые состояния нередко бывают вырожденными: одному значению энергии могут соответствовать несколько значений функции, g_n - кратность вырождения, кратность увеличивает вероятность появления E_n , поэтому его нужно учитывать в квантовом распределении:

$$\hat{\omega} = \begin{pmatrix} \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_1}{kT}} g_1 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_2}{kT}} g_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} g_n \end{pmatrix}$$

$$\langle m|\hat{\omega}|n\rangle \equiv \omega_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} g_n$$

Из условия нормировки можно найти Z :

$$\frac{1}{Z} \sum_n \omega_n = 1,$$

где n - номер квантового состояния.

$$\frac{1}{Z} \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} g_n = 1$$

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

Z - сумма квантовых состояний.

Можно записать квантовое каноническое распределение можно и через F :

$$\omega_n = \frac{g_n}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} = g_n e^{-\frac{F-E_n}{kT}}$$

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

только Z это не интеграл состояний, а сумма

Ну и зная F через [метод потенциалов](#) можно найти термодинамические функции:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

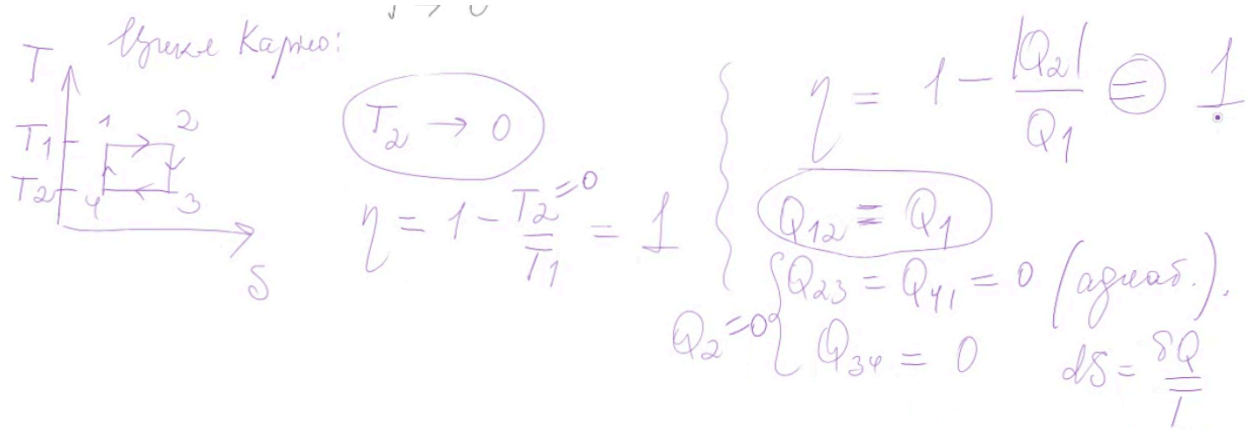
21. Третье начало Термодинамики (постулат Нернста)

Третий закон термодинамики

1. Абсолютный ноль температуры не достижим в физическом процессе.
(Температуры может стремиться к нулю, но предел не достижим)
2. (Постулат (формулировка) Нернста)

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} S_0 = const$$

(Вывод исходя из [второго закона термодинамики](#) и [цикла карно](#) -> при $T=0$ получается вечный двигатель второго рода)



Пусть $X \equiv (p, V, \dots)$, тогда $S = S(T, X)$.

Докажем формулировку Нернста:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$F = -kT \ln Z$$

$$\omega_n = \frac{1}{Z} g_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots =$$

$$g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \left[1 + \frac{g_1}{g_0} \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right) + \frac{g_2}{g_0} \exp\left(-\frac{E_2 - E_0}{kT}\right) + \dots \right]$$

E_0 - энергия основного состояния

$E_n > E_0, n = 1, 2, \dots$ - энергии возбужденных состояний.

$\Delta E_n = E_n - E_0 > 0$, поэтому

$$\frac{\Delta E_n}{kT} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty \Rightarrow \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{kT}\right) \rightarrow 0,$$

это значит что в скобке на первом месте 1, а дальше стоят слагаемые $\ll 1$, поэтому ими можно пренебречь:

$$Z \approx g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$$

$$\ln Z = \ln g_0 - \frac{E_0}{kT}$$

$$F = -kT \ln Z = E_0 - kT \ln g_0$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V =_{T \rightarrow 0} k \ln g_0 = \text{const},$$

не зависит от T .

При $T \rightarrow 0$ частицы стремятся перейти на самый нижний уровень E_0 , а раз все частицы, то кратность вырождения будет стремиться к N

$$g_0 \sim N$$

$$S_0 = k \ln N$$

Если $T \neq 0$, то $S \sim N$.

тогда:

$$\frac{S_0}{S} \sim \frac{\ln N}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

Следствия:

(1) при $T \rightarrow 0$ теплоемкость системы $C_x \rightarrow 0$.

Доказательство:

$$C_x = \frac{\delta Q}{\partial T}_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \rightarrow 0$$

(2) при $T \rightarrow 0$, коэффициент объемного расширения

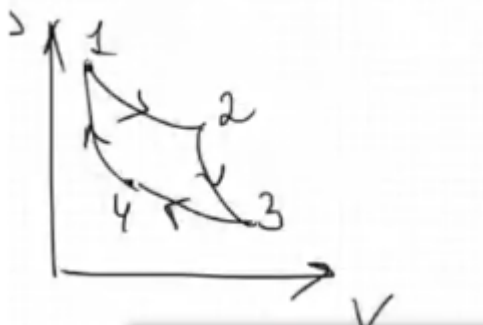
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0$$

и коэффициент термического давления:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)$$

//todo: доказать самостоятельно (через метод потенциалов связать с S)

(3) Абсолютный ноль температуры недостижим.



Энтропия S - функция состояния, поэтому изменение энтропии за весь цикл $\Delta S = 0$.

По участкам:

(1-2):

$$dS = \frac{\delta S}{T}$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q = \frac{\delta Q_{12}}{T_1} \neq 0$$

(2-3):

$$Q_{23} = 0 \Rightarrow \Delta S_{23} = 0$$

(3-4): Пусть абсолютный ноль достигим и температура холодильника $T = 0$:

$$S = S_0 = const \Rightarrow \Delta S_{34} = 0$$

(4-1):

$$Q_{41} = 0 \Rightarrow \Delta S_{41} = 0$$

Тогда просуммировав $\Delta S \neq 0$, получаем противоречие, поэтому $T = 0$ недостижимо.

Формулы для практики

Гамильтонианы

(1) Одноатомный газ

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p^2}{2m}$$

(2) Гармонический осциллятор

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p^2}{2m} + m\omega^2 x^2 \right)$$

(3) Гармонический осциллятор в поле

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p^2}{2m} + m\omega^2 x^2 - q\mathcal{E}x \right)$$

(4) Двухатомная молекула

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{L^2}{2I} \right) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{L_\theta^2}{2I} \right) + \frac{L_\phi^2}{2I \sin^2(\theta)}$$

Микроканоническое распределение:

Фазовый объем - основная расчетная характеристика:

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{\{H \leq E\}}^{Nf} dq dp,$$

где N - количество частиц, f - количество степеней свобод, H - гамильтониан системы, q - координаты системы, p - импульсы системы

Расчет энтропии из фазового объема:

$$S = k \ln \Gamma$$

Расчет статистического веса из фазового объема:

$$g(E, a) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_V$$

Расчет температуры из фазового объема:

$$\frac{1}{T} = k \frac{g}{\Gamma}$$

Расчет давления из фазового объема (для осцилляторов $\nu=0$):

$$p = \frac{1}{g} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_E =$$

Расчет свободной энергии:

$$F = E - TS$$

Каноническое распределение Гиббса:

Интеграл состояния:

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

$$F = -kT \ln Z$$

$$U = F - T \left(-k \ln Z - kT \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) \right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Дополнительно (используется при расчетах):

Объем n-мерного шара:

$$V = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n,$$

где Γ - гамма функция:

$$\Gamma(n) = \{(n-1)!, \text{ если } n \in \mathbb{Z}\}$$

Интеграл Пуассона:

$$\int \alpha \exp\left(-\frac{x^2}{\beta^2}\right) dx = \alpha \beta \sqrt{\pi}$$

