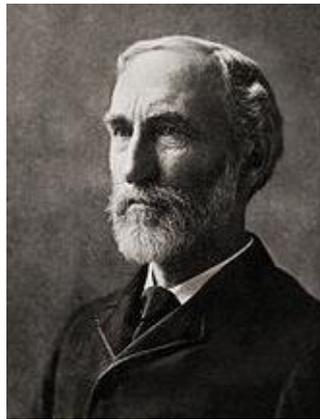


КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Основные положения

Объект – идеальный газ микрочастиц, подчиняющихся классической механике и описываемых *уравнениями Гамильтона*. Эти уравнения являются законами динамики, записанными через *гамильтониан* – полную энергию, выраженную через координаты и импульсы частиц. Выбор этих переменных вызван тем, что микрочастицы подчиняются законам квантовой физики. Неопределенности координат и импульсов частицы связаны соотношением Гейзенберга $\delta x \delta p \geq h$, что существенно используется при статистическом описании даже в рамках классической физики. Учитывается также тождественность микрочастиц.

Задача – найти статистические распределения хаотически движущихся частиц газа по координатам, импульсам, энергии. Используется метод Гиббса, разработанный в 1902 г.



Джозайя Уиллард Гиббс
(1839–1903)

Основные понятия: *микросостояние газа, макросостояние газа, фазовое пространство, функция распределения по фазовому пространству.*

Микросостояние системы частиц – совокупность координат и импульсов всех частиц газа, зафиксированных в один момент времени. Микросостояние отображается точкой X в *фазовом пространстве*. С течением времени микросостояние изменяется и точка перемещается по фазовому пространству.

Функция распределения плотности вероятности $w(X)$ – вероятность обнаружения микросостояния газа в единице объема фазового пространства около точки X . Функция $w(X)$ зависит от макросостояния газа.

Статистический интеграл Z – нормировочная постоянная функции распределения.

Макросостояние – состояние газа как единого целого. Описывается *термодинамическими величинами* – температурой T , давлением P , внутренней энергией U , свободной энергией F и др. Одно макросостояние реализуется множеством разных микросостояний, образующих **фазовый ансамбль**. Термодинамическая величина, характеризующая макросостояние, получается усреднением по фазовому ансамблю с использованием функции распределения, и выражается через статистический интеграл Z .

ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ

Микросостояние всех частиц газа отображается точкой фазового пространства

$$X \equiv (q_1, q_2, \dots, q_n; p_1, p_2, \dots, p_n),$$

где q_k и p_k – обобщенные координата и импульс частицы системы; n – число степеней свободы системы. Число n равно числу проекций координат всех частиц и пропорционально числу частиц. Число проекций импульсов равно числу проекций координат, поэтому число независимых координат фазового пространства равно $2n$. Для каждой системы используется свое фазовое пространство.

Координата частицы и ее импульс с течением времени изменяются согласно **уравнениям Гамильтона**

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad (2.1,а)$$

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (2.1,б)$$



Уильям Гамильтон (1805–1865)

Гамильтониан – полная энергия системы в виде суммы кинетических и потенциальных энергий всех частиц, выраженная через координаты и импульсы частиц

$$H(X) = \sum_{k=1}^n E_{\text{kin}}(p_k) + E_{\text{pot}}(q_1, q_2, \dots, q_n).$$

Для нерелятивистской частицы k массой m_k кинетическая энергия

$$E_{\text{kin}}(p_k) = \frac{p_k^2}{2m_k}.$$

Для консервативной системы полная энергия сохраняется

$$H(X) = E$$

и микросостояния находятся на гиперповерхности фазового пространства. Для идеального газа отсутствует взаимодействие между частицами и $E_{\text{pot}}(q_1, q_2, \dots, q_n)$ описывает взаимодействие частиц с внешним полем.

Уравнения Гамильтона для одномерного движения частицы. Используем гамильтониан

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + E_{\text{pot}}(x).$$

Из уравнения Гамильтона (2.1,а)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

с учетом определения скорости

$$\frac{dx}{dt} \equiv v$$

получаем известное соотношение между импульсом и скоростью

$$v = \frac{p}{m}.$$

Уравнение Гамильтона (2.1,б)

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

является вторым законом Ньютона

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dx} = F.$$

Следовательно, уравнения Гамильтона являются унифицированной формой записи известных уравнений механики на основе гамильтониана.

Число степеней свободы

Число степеней свободы системы n равно сумме степеней свободы составляющих независимых частиц. Если есть N одинаковых частиц и у каждой f степеней свободы, то

$$n = Nf .$$

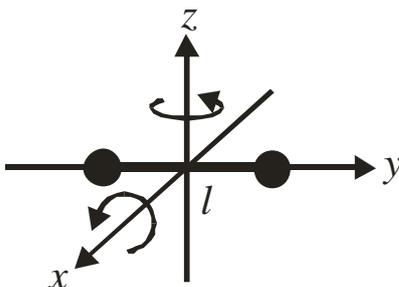
Число степеней свободы частицы f есть число независимых координат, определяющих ее положение в пространстве. Изменение координаты означает движение, тогда f – число независимых видов движения.

Атом, рассматриваемый как материальная точка, имеет в трехмерном пространстве декартовы координаты (x, y, z) и $f = 3$. Изменение координат дает три независимых поступательных движения вдоль взаимно перпендикулярных осей. Вращательное движение не изменяет координат.

Двухатомная молекула. Два атома имеют 6 координат. Если между атомами жесткая связь длиной l , тогда координаты связаны теоремой Пифагора – уравнением

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2 .$$

Независимыми являются $f = 3 \cdot 2 - 1 = 5$ координат. Их изменение дает 3 поступательных и 2 вращательных движения вокруг осей x и z . Вращение вокруг оси y не изменяет координаты атомов и не связано с затратой энергии.



Если связь между атомами упругая, то атомы колеблются относительно друг друга, и добавляются 2 степени свободы, связанные с кинетической и потенциальной энергиями колебаний, в результате $f = 5 + 2 = 7$.

N -атомная молекула $N \geq 3$. Атомы имеют $3N$ координат, часть из них зависит друг от друга благодаря связям между атомами. В число степеней свободы молекулы дают вклады:

независимые поступательные движения молекулы вдоль декартовых осей x, y, z ;

независимые вращения вокруг трех декартовых осей.

В результате для жестких связей $f = 3 + 3 = 6$.

Остальные координаты блокированы связями между атомами, число заблокированных связей $(3N - 6)$.

Если все связи упругие, то на каждую приходится по две степени свободы, в результате

$$f = 6 + (3N - 6) \cdot 2 = 6(N - 1).$$

Например, для $N = 3$ получаем $f = 12$.

«Вымерзание» степеней свободы

Молекула состоит из атомов, атом содержит ядро и электроны оболочки, ядро состоит из нуклонов и мезонов, нуклоны и мезоны – из кварков и глюонов. Эти структурные элементы обладают **внутренними степенями свободы**. Если энергия связи ε_I структурных элементов микрочастицы велика по сравнению с тепловой энергией $\varepsilon_I \gg kT$, то при комнатной температуре **внутренние степени свободы не активизируются и не проявляются – «вымерзают»**.

При понижении температуры газа, состоящего из молекул, «вымерзают» колебательные движения молекул, вызванные упругими связями, и для многоатомной молекулы с $N \geq 3$ в трехмерном пространстве $f = 6$.

При дальнейшем понижении температуры «вымерзают» вращательные движения и $f = 3$.

При $T \rightarrow 0$ «вымерзают» и поступательные движения, теплоемкость стремится к нулю согласно **третьему началу термодинамики**, поэтому $f \rightarrow 0$.

Размерность фазового пространства

Если число степеней свободы частицы f , то для N независимых частиц число степеней свободы

$$n = fN,$$

тогда с учетом координат и импульсов **размерность фазового пространства газа**

$$2fN.$$

Число микросостояний в элементе объема

Элемент объема фазового пространства равен

$$dV_{2n} = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n = d^{fN} q d^{fN} p.$$

При $N=1$, $f=1$, $n \equiv fN=1$ находим единицу измерения

$$[V_2] = [p][x] = \text{кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с} = \text{Дж} \cdot \text{с} = [h],$$

где h – **постоянная Планка**. Микрочастицы – молекулы, атомы, электроны подчиняются законам квантовой механики. Микрочастицы одной природы тождественны друг другу. Теорема о частотной полосе для сопряженных переменных в преобразовании Фурье $\delta x \delta k \geq 1/4\pi$ дает в квантовой механике **соотношение неопределенностей Гейзенберга**

$$\delta V_2 \equiv \delta x \delta p \geq h,$$

связывающее неопределенности координаты и импульса частицы. Это ограничивает снизу фазовый объем, занимаемый микросостоянием одномерного движения $f=1$ одной частицы $N=1$ с $n=fN=1$. Тогда в $2fN$ -мерном фазовом пространстве **минимальный объем микросостояния** h^{fN} . В результате в элементе фазового объема $d^{fN} q d^{fN} p$ находится **число физически различных микросостояний**

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!}, \quad (2.2)$$

что является безразмерным элементом фазового объема. Множитель $N!$ учитывает **тождественность микрочастиц** – их взаимная перестановка дает $N!$ физически одинаковых состояний, которые должны учитываться однократно.

Число микросостояний, которое может быть в конечном объеме V_X фазового пространства, получаем интегрированием (2.2)

$$\Delta X = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_X} d^{fN} q d^{fN} p. \quad (2.2,а)$$

Для конкретного макросостояния не все микросостояния реализуются с одинаковой вероятностью. Степень их реализации описывает функция распределения.

При отсутствии внешнего поля координаты и импульсы частиц не связаны между собой и интегрирования в (2.2,а) разделяются

$$\Delta X = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_V d^{fN} q \int_{V_p} d^{fN} p = \frac{V^N}{h^{fN} N!} \int_{V_p} d^{fN} p, \quad (2.2,б)$$

где V – объем координатного пространства, то есть объем сосуда с газом; V_p – объем импульсного пространства, доступный для частиц газа.

Импульсная часть фазового пространства

Для идеального свободного газа потенциальная энергия $E_{\text{пот}} = 0$, полная энергия E изолированной системы постоянна и равна кинетической энергии

$$E = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2), \quad n = fN.$$

Получаем уравнение сферы

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2}{2mE} = 1.$$

Следовательно, *микросостояния идеального газа с полной энергией E при отсутствии внешнего поля находятся в импульсном пространстве на сфере радиусом $\sqrt{2mE}$* . Необходимо найти объем такого пространства с размерностью $n \gg 1$.

Объем и площадь n -мерной сферы

На основании размерности для объема n -мерной сферы радиусом r , для объема шарового слоя толщиной dr и для площади сферы получаем

$$V_n = c_n r^n,$$

$$dV_n = c_n n r^{n-1} dr,$$

$$S_n = \frac{dV_n}{dr} = c_n n r^{n-1}.$$

Найдем постоянную c_n , вычислив сходящийся интеграл по всему пространству

$$I_n = \int e^{-r^2} dV_n$$

в декартовых и сферических координатах.

В декартовых координатах

$$dV_n = dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

$$r^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2,$$

интегралы расцепляются

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \int \dots \int e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2} dx_1 \right)^n = \pi^{n/2},$$

где использован **интеграл Пуассона** (доказывается в курсе ММФ)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

В сферических координатах

$$dV_n = c_n n r^{n-1} dr,$$

тогда

$$I_n = \int e^{-r^2} dV_n = n c_n \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr = \frac{1}{2} n c_n \tilde{A}\left(\frac{n}{2}\right),$$

где использовано

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr = \frac{1}{2} \tilde{A}\left(\frac{n}{2}\right).$$

Гамма-функция вычисляется по формулам

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad n=0,1,2,\dots,$$

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z),$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi},$$

$$\Gamma(N) \cong \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad \text{при } N \gg 1.$$

Сравниваем результаты в декартовых и сферических координатах

$$I_n = \pi^{n/2}, \quad I_n = \frac{1}{2} n c_n \tilde{A}\left(\frac{n}{2}\right),$$

находим

$$c_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \Gamma(n/2)}.$$

Получаем объем n -мерного шара, шарового слоя и площадь сферы

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{A}(n/2)} r^n, \quad (\text{П.2.1})$$

$$dV_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} r^{n-1} dr. \quad (\text{П.2.2})$$

$$S_n = \frac{dV_n}{dr} = \frac{2\pi^{n/2}}{\tilde{A}(n/2)} r^{n-1}. \quad (\text{П.2.3})$$

В частности при $n=3$ с учетом $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ находим известные соотношения

$$V_3 = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad dV_3 = 4\pi r^2 dr, \quad S_3 = 4\pi r^2.$$

Эллипсоид с полуосями A_i удовлетворяет уравнению

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{A_i^2} = 1.$$

Сравниваем с уравнением сферы

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{A^2} = 1,$$

обобщаем (П.2.1)

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{A}(n/2)} r^n,$$

находим объем n -мерного эллипсоида

$$V_n^{\text{Э}} = \frac{2\pi^{n/2}}{n \Gamma(n/2)} (A_1 \cdot A_2 \cdot \dots \cdot A_n). \quad (\text{П.2.1a})$$

Фазовая траектория

С течением времени система изменяет свое микросостояние за счет движения частиц, и точка X перемещается по фазовой траектории согласно уравнениям Гамильтона (2.1)

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Фазовый ансамбль

Макросостояние системы характеризуется макроскопическими термодинамическими величинами: числом частиц N , температурой T , объемом V , давлением P , внутренней энергией U , свободной энергией F , энтропией S и другими. Одному макросостоянию соответствует множество различных микросостояний, меняющих свое положение в фазовом пространстве с течением времени. Все они находятся в пределах некоторой области фазового пространства, границы которой зависят от макрохарактеристик. Фазовые траектории микросостояний не выходят за пределы указанной области. По истечении некоторого времени микросостояние возвращается в свое начальное положение со сколь угодно высокой точностью. ***Фазовый ансамбль есть множество микросостояний с одинаковыми макрохарактеристиками, все такие микросостояния относятся к одному макросостоянию.***

Распределение микросостояний фазового ансамбля

Точка X фазового пространства описывает микросостояние системы. Степень реализации системой допустимого состояния может быть различной и описывается вероятностью. Для бесконечно малого безразмерного объема

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!}$$

около точки X вводим вероятность реализации микросостояния $dW(X)$. Вероятность реализации в единичном объеме около точки X называется ***функцией распределения***, или ***плотностью вероятности***

$$w(X) = \frac{dW(X)}{dX}. \quad (2.3)$$

Вероятность нахождения системы в интервале dX

$$dW(X) = w(X) dX \quad (2.3,a)$$

удовлетворяет условию нормировки

$$\int dW(X) = \int w(X) dX = 1, \quad (2.4)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому пространству.

Макроскопической характеристикой является среднее по фазовому ансамблю величины $F(X)$, зависящей от точки X фазового пространства

$$\bar{F} = \int F(X) w(X) dX. \quad (2.4,a)$$

Задача статистической физики состоит в том, чтобы для фиксированного макросостояния системы найти функцию распределения микросостояний по фазовому пространству $w(X)$ и вычислить макрохарактеристики системы.

Эргодическая гипотеза утверждает, что *среднее по фазовому ансамблю равно среднему по времени*. Если приготовить множество одинаковых систем в одном и том же макроскопическом состоянии и найти среднее по их микросостояниям в один момент времени, то результат совпадает с усреднением по микросостояниям, которые принимает одна системы с течением времени. Следовательно, усреднение по фазовому ансамблю и по фазовой траектории дают одинаковый результат.

Плотность вероятности $w(X)$ пропорциональна числу реализующихся микросостояний в единице объема фазового пространства, то есть *плотности микросостояний*. Установим общие свойства $w(X)$, используя уравнения Гамильтона. Результат называется теоремой Лиувилля.

ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ

Равновесный газ описывается постоянными термодинамическими параметрами и стационарным, то есть не зависящим от времени, гамильтонианом $H(X)$. Макросостояние реализуется фазовым ансамблем микросостояний. Это множество точек с течением времени движется по фазовому пространству. Закон их перемещения описывает теорема Лиувилля – *при движении точек фазового ансамбля плотность микросостояний $w(X)$ вдоль траектории остается постоянной и зависит от гамильтониана*

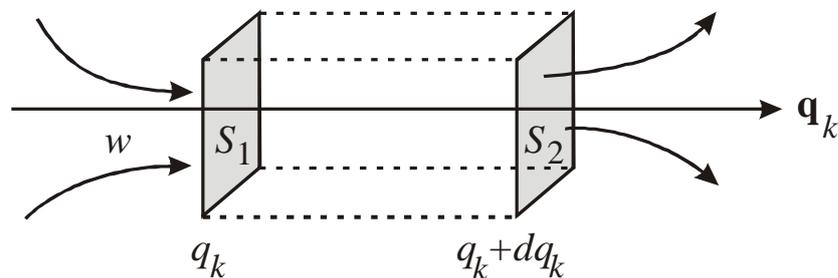
$$\frac{dw(X,t)}{dt} = 0, \quad w(X) = w[H(X)]. \quad (2.5)$$

Аналогично течет несжимаемая жидкость, сохраняя свою плотность. Теорему доказал французский математик Лиувилль в 1838 г. Теорема используется для получения явного вида функции распределения состояний по фазовому пространству.



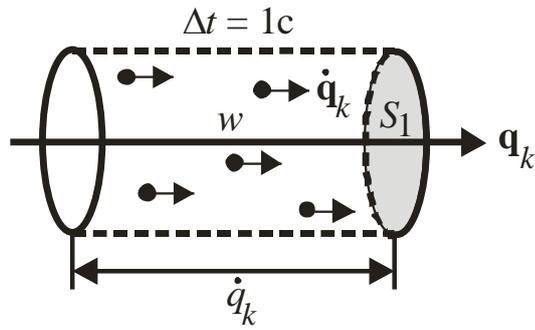
Жозеф Лиувилль
(1809–1882)

Рассмотрим бесконечно малый объем фазового пространства в форме цилиндра с осью вдоль одной из обобщенных координат q_k . Основания цилиндра $S_1 = S_2 = S$ перпендикулярны оси, длина образующей dq_k . Микросостояния с плотностью $w(X, t)$ входят в объем и выходят из него.



Для нахождения числа вошедших за 1с через сечение S_1 микросостояний представим их в виде точек. Число точек в единице объема равно w . Если все точки двигаются со скоростью $\frac{dq_k}{dt} \equiv \dot{q}_k$, то за 1с через сечение S_1 пройдут состояния, которые в начальный момент заполняли цилиндр с образующей, равной скорости. Умножаем объем цилиндра на плотность состояний, получаем число вошедших состояний

$$w \dot{q}_k S_1.$$

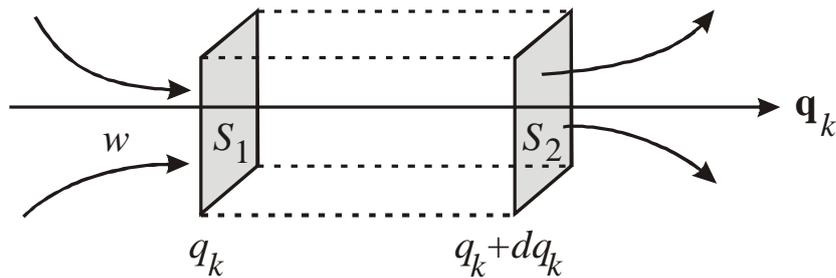


От точки к точке на оси q_k меняется плотность микросостояний $w(X, t)$ и их скорость, тогда число состояний, выходящих через сечение S_2 равно

$$\left[w \dot{q}_k + \frac{\partial(w \dot{q}_k)}{\partial q_k} dq_k \right] S_2,$$

где для $w \dot{q}_k \equiv f(x)$ использовано

$$f(x + dx) = f(x) + df(x) = f(x) + \frac{df}{dx} dx.$$



Если плотность $w(X, t)$ изменяется с течением времени, тогда в объеме появляются и исчезают состояния. За 1с в объеме $S dq_k$ появляется число состояний

$$S dq_k \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Каждое состояние описывает реальную систему, поэтому выполняется **уравнение баланса**

$$\begin{aligned} & \text{«число появившихся состояний»} = \\ & = \text{«число вошедших состояний»} - \text{«число вышедших состояний»}: \end{aligned}$$

$$S dq_k \frac{\partial w}{\partial t} = w \dot{q}_k S - \left[w \dot{q}_k + \frac{\partial(w \dot{q}_k)}{\partial q_k} dq_k \right] S.$$

Сокращаем подобные

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial(w\dot{q}_k)}{\partial q_k} = 0.$$

Результат обобщаем на случай изменения всех fN координат и fN импульсов

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left[\frac{\partial(w\dot{q}_k)}{\partial q_k} + \frac{\partial(w\dot{p}_k)}{\partial p_k} \right] = 0.$$

Раскрываем круглые скобки

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_k \left(\dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) + w \sum_k \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = 0.$$

Последняя скобка равна нулю согласно уравнениям Гамильтона (2.1)

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Получаем **уравнение Лиувилля**

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left(\dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) = 0 \quad (2.5,а)$$

Используем выражение для **полной производной**

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left(\dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) \equiv \frac{dw}{dt},$$

получаем **теорему Лиувилля**

$$\frac{dw(X,t)}{dt} = 0. \quad (2.5,б)$$

Полная производная по времени от плотности микросостояний равна нулю. Следовательно, плотность микросостояний фазового ансамбля не изменяется при его движении.

Пример

Для одномерного движения свободной частицы запишем уравнение Лиувилля и найдем его решение. Сравним результат с решением уравнений Гамильтона.

Уравнение Лиувилля (2.5а)

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left(\dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) = 0$$

для одномерного движения частицы с $fN = 1$ имеет вид

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial w}{\partial x} + \dot{p} \frac{\partial w}{\partial p} = 0. \quad (\text{П.2.2})$$

Для получения $\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$ и $\dot{p} \equiv \frac{dp}{dt}$ используем гамильтониан свободной частицы

$$H(x, p) = p^2 / 2m.$$

Из уравнений Гамильтона (2.1)

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

находим

$$\dot{p} = 0, \quad \dot{x} = \frac{p}{m}.$$

Задаем начальные условия $x(0) = x_0$, $p(0) = p_0$. Решаем дифференциальные уравнения и получаем известные формулы равномерного движения

$$p = p_0, \quad x = x_0 + \frac{p_0}{m}t, \quad t \geq 0. \quad (\text{П.2.3})$$

В (П.2.2)

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial w}{\partial x} + \dot{p} \frac{\partial w}{\partial p} = 0$$

подставляем (П.2.3) и получаем уравнение Лиувилля для плотности вероятности $w(x, p, t)$ обнаружения частицы в момент t с координатой и импульсом в единичном интервале около значения (x, p)

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{p_0}{m} \frac{\partial w}{\partial x} = 0.$$

Уравнению удовлетворяет

$$w(x, p, t) = w_0(x_0, p_0) \delta(p - p_0) \delta\left(x - x_0 - \frac{p_0}{m}t\right),$$

где $w_0(x_0, p_0)$ – распределение плотности вероятности обнаружения частицы в начальный момент времени.

Плотность вероятности $w(x, p, t)$ определяет траекторию и закон движения частицы в фазовом пространстве, как и уравнения Гамильтона.

Если при $t=0$ для частицы заданы не начальные условия, а их распределение в фазовом пространстве $w_0(x_0, p_0)$, то динамика частицы описывается не уравнениями Гамильтона, а эволюционным уравнением Лиувилля (2.5а).

Следствия теоремы Лиувилля

А. Согласно теореме $\frac{dw(X,t)}{dt} = 0$, следовательно

$$w(X,t) = \text{const}.$$

Число микросостояний в единице объема сохраняется при перемещении микросостояний по фазовому пространству. Каждое микросостояние описывает реальный объект, и число микросостояний не изменяется. Тогда **фазовый объем элемента ансамбля не изменяется с течением времени**

$$dX = dX^0,$$

изменяется лишь форма объема. Аналогично ведет себя объем несжимаемой жидкости. Учитываем

$$dX = |J| dX^0,$$

где J – якобиан преобразования между начальными X^0 и текущими X координатами, получаем

$$|J| \equiv \begin{vmatrix} \partial q_1 / \partial q_1^0 & \partial q_1 / \partial q_2^0 & \dots & \partial q_1 / \partial p_n^0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial p_n / \partial q_1^0 & \partial p_n / \partial q_2^0 & \dots & \partial p_n / \partial p_n^0 \end{vmatrix} = 1. \quad (2.6)$$

Модуль якобиана, связывающего начальные и текущие фазовые координаты, равен единице. Результат используется при проверке выполнения теоремы Лиувилля для конкретной системы.

При одномерном движении частицы в фазовой плоскости (x, p_x) из (2.6) получаем

$$\begin{vmatrix} \partial x / \partial x^0 & \partial x / \partial p_x^0 \\ \partial p_x / \partial x^0 & \partial p_x / \partial p_x^0 \end{vmatrix} = 1. \quad (2.6a)$$

Б. Для стационарной системы функция распределения является макрохарактеристикой. Согласно теореме Лиувилля она не изменяется с течением времени, поэтому может зависеть только от интегралов движения. Если система как целое неподвижна и не вращается, то

функция распределения зависит от полной энергии, то есть от гамильтониана

$$w(X) = w[H(X)]. \quad (2.66)$$

В. Для равновесной изолированной системы

$$H(X) = E = \text{const}.$$

Система с равной вероятностью обнаруживается в любом из доступных микросостояний.

Г. Теорема не выполняется для диссипативных систем, т. е. при наличии трения и неупругих соударений. Диссипативная сила, действующая на тело со стороны среды, направлена против скорости движения тела относительно среды. Уравнения Гамильтона в виде (2.1) в этом случае не применимы.

Пример. Идеальный газ двухатомных молекул

Между атомами молекулы действует упругая связь, атомы совершают колебания. Такая система называется *осциллятором*. Молекулы независимы друг от друга. Полагаем, что поступательное, вращательное и колебательное движения молекулы происходят независимо, и между ними нет обмена энергией. Для колебательного движения молекулы найдем фазовую траекторию микросостояния и проверим выполнение теоремы Лиувилля.

Для получения фазовой траектории изолированной системы записываем ее гамильтониан и приравняем его постоянной энергии.

1. Линейное колебание молекулы происходит с частотой ω и постоянной энергией E . Гамильтониан приравняем полной энергии

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

В фазовом пространстве (x, p) микросостояние с $E = \text{const}$ движется по гиперповерхности с постоянной энергией. Это дает уравнение фазовой траектории микросостояния

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/m\omega^2} = 1.$$

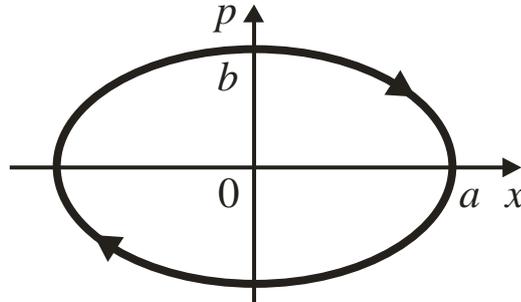
Уравнение является эллипсом, сравниваем с канонической формой

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

находим полуоси

$$a = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}, \quad b = \sqrt{2mE},$$

показанные на рисунке. Множество микросостояний движется по одной и той же фазовой траектории. Микросостояния отличаются между собой начальной фазой.



2. Находим число микросостояний, вычисляя безразмерный объем фазового пространства, ограниченного фазовой траекторией. Используем (2.2а)

$$\Delta X_N = \frac{1}{h^{fN} N!} \int d^{fN} q d^{fN} p.$$

Для рассматриваемого случая $f=1$, $N=1$, интеграл равен площади эллипса

$$\pi ab = \frac{2E}{\omega},$$

тогда число микросостояний

$$n = \Delta X_1 = \frac{1}{h} \pi ab = \frac{2\pi E}{h\omega} = \frac{E}{\hbar\omega}, \quad (\text{П.2.4})$$

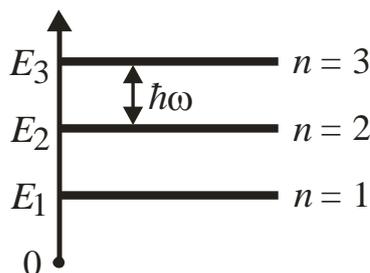
где $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$. Поскольку n – целое число, то **энергия осциллятора квантуется, то есть может принимать только дискретный набор значений**

$$E_n = \hbar\omega n, \quad (\text{П.2.4а})$$

где $\hbar\omega$ – **квант энергии**. Число микросостояний равно числу квантов энергии осциллятора $\Delta X_1 = n = 1, 2, \dots$

На рисунке показан **спектр энергии гармонического осциллятора**. Горизонтальная линия – **уровень энергии** показывает возможное состояние осциллятора. Величина $E_1 = \hbar\omega$ равна энергии кванта, или

интервалу *эквидистантного спектра*. На уровне E_n осциллятор имеет n квантов энергии.



3. Проверим выполнение теоремы Лиувилля, вычислив якобиан

$$|J| = \begin{vmatrix} \partial x / \partial x_0 & \partial x / \partial p_0 \\ \partial p / \partial x_0 & \partial p / \partial p_0 \end{vmatrix}.$$

Необходимые функции

$$x = x(t; x_0, p_0), \quad p = p(t; x_0, p_0)$$

получим из уравнений Гамильтона (2.1)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}.$$

Используем гамильтониан осциллятора

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

получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \text{ — связь скорости с импульсом,}$$

$$\frac{dp}{dt} = -m\omega^2 x = -kx \text{ — 2-й закон Ньютона } \frac{dp}{dt} = F,$$

где $k = m\omega^2$ — коэффициент жесткости упругой силы F , тогда

$$\omega = \sqrt{k/m}.$$

Для решения системы двух уравнений дифференцируем первое уравнение

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{dp}{dt},$$

подставляем второе и получаем **уравнение гармонических колебаний**

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x.$$

Общее решение

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t,$$

тогда

$$p(t) = m \frac{dx}{dt} = A \omega m \cos \omega t - B \omega m \sin \omega t.$$

Для нахождения параметров A и B накладываем начальные условия при $t = 0$

$$x(0) = B \equiv x_0,$$

$$p(0) = A \omega m \equiv p_0,$$

получаем

$$A = \frac{p_0}{\omega m}, \quad B = x_0.$$

В результате закон изменения координат микросостояния с течением времени

$$x = \frac{p_0}{\omega m} \sin \omega t + x_0 \cos \omega t,$$

$$p = -x_0 \omega m \sin \omega t + p_0 \cos \omega t.$$

Следовательно, *микросостояния перемещаются по эллипсу по часовой стрелке с круговой частотой ω .*

4. Вычисляем якобиан

$$|J| = \begin{vmatrix} \partial x / \partial x_0 & \partial x / \partial p_0 \\ \partial p / \partial x_0 & \partial p / \partial p_0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \omega t & \frac{1}{\omega m} \sin \omega t \\ -\omega m \sin \omega t & \cos \omega t \end{vmatrix} = 1.$$

Теорема Лиувилля выполняется.

Получим функцию распределения микросостояний для изолированной системы.

МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Основные понятия и определения

Объект – изолированный равновесный идеальный газ из N частиц в объеме V с полной энергией E .

Изолированная система – через границу системы не переходят частицы и энергия.

Равновесная система стационарна, ее макрохарактеристики не зависят от времени.

Идеальный газ – частицы независимы друг от друга, имеют малые размеры, не взаимодействуют на расстоянии. Связь между энергией газа и его микросостоянием описывает функция Гамильтона $H(X)$.

Для состояний микроканонического распределения

$$N, V, E = \text{const}.$$

Распределение микросостояний по фазовому пространству

Система изолирована, энергия сохраняется

$$H(X) = E.$$

В результате **фазовый ансамбль находится в фазовом пространстве на гиперповерхности постоянной энергии**, все ее точки равноправны. Вне гиперповерхности микросостояния отсутствуют. Следовательно, **вероятность обнаружения системы в единице объема фазового пространства около точки X** , или **функция микроканонического распределения является дельта-функцией**

$$w(X) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \delta[H(X) - E]. \quad (2.7)$$

Вероятности реализации микросостояний одинакова во всех точках гиперповерхности. Условие нормировки (2.4)

$$\int w(X) dX = 1,$$

где

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!},$$

дает нормировочную постоянную

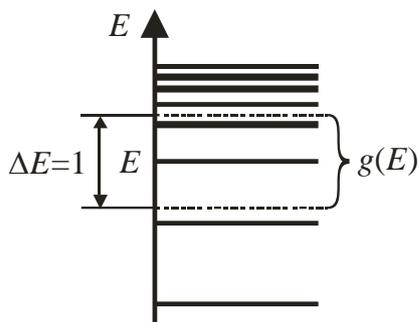
$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] dX. \quad (2.8)$$

Функцию $\Omega(E, V, N)$ выразим через энергетическую плотность состояний.

Энергетическая плотность состояний $g_N(E, V)$

Определение плотности состояний. Набор возможных значений энергии системы называется **энергетическим спектром**. Газ в ограниченном объеме имеет дискретный спектр, зависящий от

соотношения между энергией и импульсом частицы и от величины объема. Чем больше объем, тем меньше расстояние между уровнями. На рисунке показан пример энергетического спектра газа. При макроскопическом объеме газа расстояние между уровнями мало и спектр квазинепрерывный. Спектр не зависит от температуры и от внутренней энергии газа. Эти величины влияют на степень заполненности уровней, а не на их наличие. Для характеристики спектра используется **энергетическая плотность уровней** $g(E)$ – число уровней в единичном интервале энергии около значения E . В классической физике уровень энергии соответствует микросостоянию, тогда $g(E)$ – **энергетическая плотность микросостояний**.



Найдем связь между энергетической плотностью и распределением микросостояний по фазовому пространству.

Выражение для плотности состояний. Микросостояния с энергией $H(X) = E$ находятся в фазовом пространстве на замкнутой гиперповерхности. Число микросостояний внутри гиперповерхности равно безразмерному объему фазового пространства

$$\Delta X_N(E, V) = \int_{H(X) \leq E} dX = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{H(X) \leq E} d^{fN} q d^{fN} p. \quad (2.9)$$

При увеличении энергии на dE гиперповерхность сдвигается, объем фазового пространства внутри нее возрастает, число микросостояний увеличивается на

$$d\Delta X_N = g_N(E, V) dE. \quad (2.10)$$

В результате **энергетическая плотность состояний системы равна увеличению фазового объема при возрастании энергии на единицу**

$$g_N(E, V) = \left(\frac{\partial \Delta X_N(E, V)}{\partial E} \right)_{V, N}. \quad (2.11)$$

Приведенные соотношения применимы также к одной частице. Значок Δ , использованный в (2.9) – (2.11), может далее упускаться для упрощения записей.

Пример. Плотность состояний осциллятора

Найдем энергетическую плотность состояний гармонического осциллятора с частотой ω . Используем результат (П.2.4) для числа микросостояний с энергией ε

$$\Delta X_1 = \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}.$$

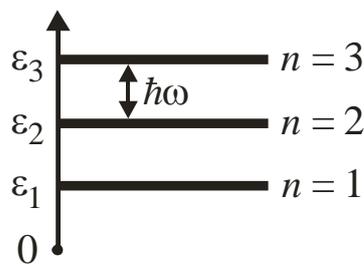
Из (2.11) при $N=1$ получаем *плотность спектра состояний частицы*

$$g_1 = \frac{\partial \Delta X_1}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\hbar\omega}.$$

Энергетическая плотность колебательных состояний обратно пропорциональна частоте, не зависит от объема и энергии. Результат согласуется со спектром осциллятора (П.2.4а)

$$\varepsilon_n = \hbar\omega n,$$

где $\varepsilon_1 = \hbar\omega$ – интервал эквидистантного спектра. Число уровней в единичном интервале энергии равно $g_1 = \frac{1}{\varepsilon_1} = \frac{1}{\hbar\omega}$.



Нормировочная постоянная микроканонического распределения

В выражение для нормировочной постоянной (2.8)

$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] dX$$

подставляем (2.10)

$$dX = g_N(E, V) dE,$$

получаем

$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] g_N(E, V) dE.$$

Фильтрующее свойство дельта-функции снимает интеграл и дает

$$\Omega(E, V, N) = g_N(E, V). \quad (2.11a)$$

Следовательно, *нормировочная постоянная микроканонического распределения равна энергетической плотности состояний газа.*

Микроканоническое распределение

Из (2.7)

$$w(X) = \frac{1}{\Omega} \delta[H(X) - E]$$

с учетом (2.11a) получаем *плотность вероятности обнаружения микросостояний газа около точки X фазового пространства*

$$w(X) = \frac{1}{g_N(E, V)} \delta[H(X) - E]. \quad (2.11b)$$

Получим далее:

число микросостояний $\Delta X_N(E)$ газа с фиксированной энергией E ;
 число микросостояний $\Delta X_1(\varepsilon)$ частицы с фиксированной энергией ε ;
 энергетическую плотность состояний g_N газа из N частиц;
 энергетическую плотность состояний отдельной частицы g_1 .

Число микросостояний газа

Для газа из N частиц, находящихся в бесконечно малом элементе объема фазового пространства $d^{fN} q d^{fN} p$, число микросостояний равно безразмерному объему (2.2)

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!}.$$

Число микросостояний в конечном объеме V_X фазового пространства получаем интегрированием

$$\Delta X_N = \int_{V_X} dX = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_X} d^{fN} q d^{fN} p.$$

Микросостояния с фиксированной энергией E находятся на гиперповерхности $H(X) = E$, где $H(X)$ – гамильтониан системы. Число состояний внутри гиперповерхности

$$\Delta X_N(E) = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{H(X) \leq E} d^{fN} q d^{fN} p. \quad (2.12)$$

При отсутствии внешнего силового воздействия координаты и импульсы частиц не зависят друг от друга, тогда интегралы по координатам и по импульсам разделяются

$$\Delta X_N(V_f, V_p) = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_f} d^{fN} q \int_{V_p} d^{fN} p = \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} V_{p,N}, \quad (2.13)$$

где

$$\int_{V_f} d^f q = V_f - \text{объем сосуда, в котором находится газ;}$$

$$\int_{V_f} d^{fN} q = \left(\int_{V_f} d^f q \right)^N = V_f^N;$$

$$\int_{V_p} d^{fN} p = V_{p,N} - \text{объем импульсного пространства, доступный для } N$$

частиц газа.

Для идеального изолированного классического газа с потенциальной энергией $U = \text{const}$ и массами частиц m , не зависящими от направления, полная и кинетическая энергии постоянны и связаны с импульсами **дисперсионным соотношением**

$$E - U = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2).$$

В импульсном пространстве получаем уравнение сферы

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2}{2m(E - U)} = 1.$$

Микросостояния идеального газа с полной энергией E и потенциальной энергией $U = \text{const}$ находятся в импульсном пространстве на сфере радиусом $p = \sqrt{2m(E - U)}$. Импульсное пространство имеет размерность $n = fN$. Для fN -мерного шара радиусом p объем

$$V_{p,N} = \frac{2\pi^{fN/2}}{fN \tilde{\Gamma}(fN/2)} p^{fN}.$$

Для газа из N частиц в объеме V_f с полной энергией $E \geq U$ из (2.13)

$$\Delta X_N(V_f, V_p) = \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} V_{p,N}$$

получаем допустимое число микросостояний

$$\Delta X_N(E, V_f) = \frac{2}{fN \Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} [2\pi m(E - U)]^{fN/2}. \quad (2.14)$$

Не все микросостояния реализуются системой с одинаковой вероятностью, это зависит от ее макросостояния.

Число микросостояний частицы

Для частицы обобщенные координаты q и импульсы p , входящие в выражения для кинетической энергии и потенциальной энергии, связаны с полной энергией ε **дисперсионным соотношением**

$$\varepsilon(q, p) = \varepsilon_{kin}(p) + u(q).$$

Микросостояния с фиксированной энергией ε находятся в $2f$ -мерном фазовом пространстве на гиперповерхности $\varepsilon = \varepsilon(p, q)$. Число состояний внутри гиперповерхности получаем из (2.12)

$$\Delta X_N(E) = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{H(X) \leq E} d^{fN} q d^{fN} p$$

при $N = 1$ в виде

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{\varepsilon(p, q)} d^f q d^f p. \quad (2.15)$$

Рассмотрим частные случаи функции $\varepsilon(p, q)$.

Степенная зависимость энергии от импульса

$$\varepsilon = s p^t + u(q),$$

где s и t – вещественные числа; p – модуль импульса. Фиксируем энергию ε и координаты q , тогда в f -мерном импульсном пространстве получаем сферу радиусом

$$p(q) = \{[\varepsilon - u(q)] / s\}^{1/t}.$$

В (2.15)

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{\varepsilon(p,q)} d^f q d^f p$$

интеграл по импульсам равен объему f -мерного шара

$$V_f(\varepsilon, q) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{\Gamma}(f/2)} \{[\varepsilon - u(q)]/s\}^{f/t}.$$

Далее результат интегрируем по координатам области, ограниченной поверхностью $u(q) = \varepsilon$, и из

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{u(q) \leq \varepsilon} V_f(\varepsilon, q) d^f q$$

получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \Gamma(f/2) h^f s^{f/t}} \int_{u(q) \leq \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{f/t} d^f q. \quad (2.16)$$

Отсутствие внешних сил означает, что энергия частицы, находящейся в объеме сосуда V_f , не зависит от координат, а зависит от импульса

$$\varepsilon = \varepsilon(p), \quad u(q) = u = \text{const},$$

тогда в (2.15)

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{\varepsilon(p), V_f} d^f q d^f p$$

интегрирования по координатам и импульсам разделяются. Получаем число состояний частицы с энергией ε

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} V_{p,f}(\varepsilon), \quad (2.17)$$

где $V_{p,f}(\varepsilon)$ – объем импульсного пространства, ограниченный гиперповерхностью $\varepsilon = \varepsilon(p)$.

Для частицы с законом дисперсии

$$\varepsilon = s p^t + u,$$

где s , t и u – вещественные числа, модуль импульса $p = [(\varepsilon - u)/s]^{1/t}$.
Используем объем шара

$$V_{p,f}(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{A}(f/2)} [(\varepsilon - u) / s]^{f/t},$$

и из (2.17) при $\varepsilon \geq u$ получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{A}(f/2)} \frac{V_f}{h^f} [(\varepsilon - u) / s]^{f/t}. \quad (2.18)$$

В частности, для классической частицы с энергией $\varepsilon = p^2 / 2m + u$ в сосуде с размерностью f получаем число микросостояний:

$$f = 1: \quad \Delta X_1(\varepsilon, L) = \frac{2L}{h} [2m(\varepsilon - u)]^{1/2} = \frac{L}{h} 2p; \quad (2.18a)$$

$$f = 2: \quad \Delta X_1(\varepsilon, S) = \frac{2\pi S}{h^2} m(\varepsilon - u) = \frac{S}{h^2} \pi p^2; \quad (2.18б)$$

$$f = 3: \quad \Delta X_1(\varepsilon, V) = \frac{4\pi V}{3h^3} [2m(\varepsilon - u)]^{3/2} = \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p^3, \quad (2.18в)$$

где $V_1 = L$, $V_2 = S$, $V_3 = V$ – длина, площадь и объем, занятые одномерным, двумерным и трехмерным газом, соответственно. В (2.18a) множитель 2 учитывает два направления импульса одномерного движения.

Энергетическая плотность состояний газа

Для газа с числом частиц N в объеме V_f с энергией $H(X) = E$ микросостояния находятся в фазовом пространстве на замкнутой гиперповерхности. Число микросостояний внутри гиперповерхности $\Delta X_N(E, V_f)$. При увеличении энергии на dE гиперповерхность сдвигается, объем фазового пространства внутри нее возрастает, число микросостояний увеличивается на

$$d\Delta X_N = g_N(E, V_f) dE. \quad (2.19)$$

Энергетическая плотность спектра состояний равна увеличению числа микросостояний при возрастании энергии на единицу

$$g_N(E, V_f) = \frac{\partial \Delta X_N(E, V_f)}{\partial E}. \quad (2.20)$$

Для закона дисперсии $E - U = (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_f^2) / 2m$, где $U = \text{const}$, из (2.14)

$$\Delta X_N(E, V_f) = \frac{2}{fN \Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} [2\pi m(E-U)]^{fN/2} \quad (2.20a)$$

и (2.20) при $E \geq U$ получаем плотность состояний

$$g_N(E, V_f) = \frac{1}{\Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} \frac{[2\pi m(E-U)]^{fN/2}}{E-U}. \quad (2.21)$$

Энергетическая плотность состояний частицы

Полученные соотношения для идеального газа применимы к одной частице, поскольку в идеальном газе частицы независимы друг от друга. Плотность состояний частицы равна числу состояний в единичном интервале энергии около значения ε

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{\partial X_1(\varepsilon, V_f)}{\partial \varepsilon}. \quad (2.22)$$

Для закона дисперсии

$$\varepsilon = s p^t + u(q)$$

из (2.16)

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \Gamma(f/2) h^f s^{f/t}} \int_{u(q) \leq \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{f/t} d^f q$$

находим

$$g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{t \Gamma(f/2) h^f s^{f/t}} \int_{u(q) \leq \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{-1+f/t} d^f q. \quad (2.23)$$

В частности, для

$$\varepsilon = p^2 / 2m + u(\mathbf{r})$$

из (2.23) получаем

$$f=1: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2}{h} (2m)^{1/2} \int_{u(x) \leq \varepsilon} \frac{dx}{\sqrt{\varepsilon - u(x)}}, \quad (2.24a)$$

$$f=2: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^2} m S(\varepsilon), \quad (2.24б)$$

$$f=3: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_{u(\mathbf{r}) \leq \varepsilon} \sqrt{\varepsilon - u(\mathbf{r})} d^3 r, \quad (2.24в)$$

где $S(\varepsilon)$ – площадь, ограниченная кривой $u(\mathbf{r}) = \varepsilon$. В (2.24а) для $f = 1$ множитель 2 учитывает два направления импульса.

Если нет внешних сил, то энергия частицы не зависит от координат

$$\varepsilon = \varepsilon(p),$$

тогда из (2.17)

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} V_{p,f}(\varepsilon)$$

и (2.22) следует

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} \frac{dV_{p,f}(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (2.25)$$

Для дисперсии

$$\varepsilon = s p^t + u,$$

где s , t и u – вещественные числа, из (2.18)

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{A}(f/2)} \frac{V_f}{h^f} [(\varepsilon - u)/s]^{f/t}$$

при $\varepsilon \geq u$ находим

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{t \tilde{A}(f/2)} \frac{V_f}{h^f s^{f/t}} (\varepsilon - u)^{-1+f/t}. \quad (2.26)$$

В частности, для

$$\varepsilon = p^2 / 2m + u$$

из (2.26) получаем:

$$f = 1: \quad g_1(\varepsilon, L) = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - u}} = \frac{2L}{hv}, \quad (2.27a)$$

$$f = 2: \quad g_1(S) = \frac{2\pi}{h^2} S m, \quad (2.27б)$$

$$f = 3: \quad g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi}{h^3} V (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - u} = \frac{4\pi V}{h^3} m^2 v, \quad (2.27в)$$

где $v = \sqrt{2(\varepsilon - u)/m}$ – скорость частицы. В двухмерной системе плотность состояний не зависит от энергии, поэтому спектр частицы эквидистантный.

Выразим термодинамические характеристики макросостояния – внутреннюю энергию U , давление P и энтропию S через статистические

характеристики микросостояний – гамильтониан $H(X)$, занимаемый объем фазового пространства $\Delta X_N(E, V)$ и энергетическую плотность состояний $g_N(E, V)$.

Характеристики макросостояния

Статистическая величина описывает микросостояние системы, например вероятность появления микросостояния, вероятность определенной энергии или координаты частиц. Характеристиками макросостояния являются термодинамические величины и средние значения статистических величин, усредненных по микросостояниям фазового ансамбля. В общем случае термодинамическая величина зависит от текущего состояния системы и от пути перехода в это состояние.

Термодинамический потенциал зависит от состояния системы и не зависит от пути перехода в текущее состояние. Термодинамические потенциалы отличаются наборами своих аргументов, например, внутренняя энергия $U(S, V, N)$; свободная энергия $F(T, V, N)$. Потенциалами не являются работа A и теплота Q . Термодинамические потенциалы использовал Гиббс в 1874 г., термин ввел Пьер Дюгем в 1886 г.

Условие термодинамического равновесия. В термодинамике доказывается, что если система приходит к равновесию в результате некоторого процесса, то *в равновесном состоянии экстремален тот термодинамический потенциал, аргументы которого не изменяются в ходе процесса.*

Свойства потенциальной функции $\Phi(\mathbf{r})$:

1. Интеграл функции между начальным состоянием A и конечным B не зависит от формы пути

$$\int_A^B d\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) \Big|_A^B = \Phi(B) - \Phi(A).$$

2. При $B = A$ интеграл равен нулю. Следовательно, изменение потенциала при переходе системы из некоторого состояния по замкнутому пути в исходное состояние равно нулю.

3. Элементарное изменение потенциала является **полным дифференциалом аргументов**. Переход между бесконечно близкими значениями аргумента совершаем, проходя последовательно по участкам, параллельным осям системы координат, тогда

$$d\Phi(x, y, z) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{x,y} dz.$$

Для потенциала Φ элементарное изменение обозначается знаком $d\hat{O}$, для не потенциала – $\delta\hat{O}$. Рассмотрим ряд функций состояния.

Внутренняя энергия $U = U(V, S, N)$. Полной энергией микросостояния системы в точке X является гамильтониан $H(X)$. Он складывается из кинетической и потенциальной энергий всех частиц системы и зависит от микросостояния газа. **Внутренняя энергия является полной энергией системы, усредненной по фазовому ансамблю**

$$U \equiv \overline{H(X)}, \quad (2.31)$$

и выраженной через объем, число частиц и энтропию системы. Внутренняя энергия является функцией состояния, ее полный дифференциал

$$dU(V, S, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, S} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} dN. \quad (2.32)$$

Из первого начала термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2.33)$$

из определений энтропии

$$\delta Q = T dS$$

и работы

$$\delta A = P dV$$

для равновесного, обратимого процесса при $N = \text{const}$ находим

$$dU = T dS - P dV. \quad (2.34)$$

Давление P равно средней силе, действующей со стороны газа на единицу площади стенки сосуда. Сравниваем (2.34) с (2.32) и получаем

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, S} = - \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial V} \right)_N, \quad (2.35)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}. \quad (2.36)$$

В состоянии равновесия внутренняя энергия минимальна.

Энтропия $S = S(U, V, N)$ – от греч. $\epsilon\nu\tau\rho\acute{\epsilon}\lambda\omega$ – «обращать», мера необратимости преобразования энергии. Для равновесного обратимого процесса увеличение энтропии пропорционально количеству полученного тепла и определяется

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T}, \quad (2.36a)$$

где использовано первое начало термодинамики. Понятие энтропии ввел Клаузиус в 1865 г.



Рудольф Клаузиус (1822–1888)

Энтропия является функцией состояния и выражается через внутреннюю энергию, объем и число частиц,

$$dS(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} dN. \quad (2.37)$$

Сравнивая с (2.36a)

$$dS = \frac{dU + PdV}{T},$$

получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad (2.37a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{P}{T}. \quad (2.37b)$$

В состоянии равновесия энтропия максимальна.

Свободная энергия $F = F(V, T, N)$ является функцией состояния и выражается через объем, число частиц и температуру, тогда

$$dF(V, T, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} dN. \quad (2.38)$$

В термодинамике определяется в виде

$$F \equiv U - TS. \quad (2.39)$$

Дифференцируем

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

подставляем (2.34)

$$dU = T dS - P dV ,$$

получаем

$$dF = -P dV - S dT . \quad (2.40)$$

Сравниваем с (2.38) при $N = \text{const}$, и находим

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T , \quad (2.41)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V . \quad (2.42)$$

В состоянии равновесия свободная энергия минимальна.

Для установления физического смысла свободной энергии рассмотрим изотермический процесс. Из (2.40)

$$dF = -P dV - S dT$$

при $T = \text{const}$ с учетом $\delta A = P dV$ получаем

$$-(dF)_T = \delta A .$$

Свободная энергия является частью внутренней энергии, которая при изотермическом процессе переходит в работу. Из (2.39)

$$F = U - ST$$

следует $F|_{T \rightarrow 0} = U$ – свободная энергия равна внутренней энергии при $T \rightarrow 0$.

Связанная энергия равна разности между внутренней и свободной энергиями

$$U - F = ST .$$

Связанная энергия это часть внутренней энергии, которая при изотермическом процессе не может быть превращена в работу и выделяется в виде теплоты. Понятия свободной и связанной энергий ввел Гельмгольц в 1847 г.



Герман Гельмгольц (1821–1894)

Выразим термодинамические макрохарактеристики газа через статистические величины, описывающие микросостояния.

Вариация числа микросостояний при изменении объема

Для изолированного газа энергия сохраняется,

$$H(X) = E.$$

Уравнение описывает в фазовом пространстве гиперповерхность $X_N(E, V)$ с фиксированными значениями E, V, N . Формулу (2.10)

$$d\Delta X_N = g_N(E, V) dE$$

интегрируем и находим число микросостояний внутри рассматриваемой гиперповерхности

$$\Delta X_N(E, V) = \int_0^E g_N(E', V) dE'. \quad (2.43)$$

Используя микроканоническое распределение (2.8) и (2.11а)

$$g_N(E, V) = \Omega(E, V, N),$$

$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] dX,$$

получаем энергетическую плотность микросостояний

$$g_N(E, V) = \int_{X_N(E, V)} \delta[H(X) - E] dX.$$

Результат подставляем в (2.43)

$$\Delta X_N(E, V) = \int_0^E dE' \int_{X_N(E', V)} \delta[H(X) - E'] dX.$$

Переставляем порядок интегрирований

$$\Delta X_N(E, V) = \int_{(X)} dX \int_0^E \delta[H(X) - E'] dE'.$$

Число микросостояний $\Delta X_N(E, V)$ внутри гиперповерхности варьируем по объему при постоянной энергии. От объема зависит гамильтониан, тогда

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial H}{\partial V} \frac{\partial}{\partial H},$$

$$\left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E \frac{\partial}{\partial H} \delta(H - E') dE'.$$

В аргумент δ -функции входят симметрично H и E' , заменяем

$$\frac{\partial}{\partial H} \rightarrow -\frac{\partial}{\partial E'},$$

получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E &= - \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E \frac{\partial}{\partial E'} \delta(H - E') dE' = - \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E d \delta(H - E') = \\ &= - \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} \delta[H(X) - E] dX. \end{aligned}$$

При вычислении внутреннего интеграла учтено

$$\int_a^b df(x) = f(b) - f(a),$$

на нижнем пределе $\delta(H - 0) = 0$, поскольку $H \neq 0$.

Используем микроканоническое распределение (2.11б) в виде

$$\delta[H(X) - E] = g_N(E, V) w(X),$$

тогда

$$\left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = -g_N(E, V) \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} w(X) dX.$$

Используем определение среднего для распределения $w(X)$

$$\int_{(X)} f(X) w(X) dX \equiv \bar{f}.$$

Получаем *изменение числа микросостояний с постоянной энергией при увеличении объема газа на единицу*

$$\left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = -g_N(E, V) \overline{\frac{\partial H}{\partial V}}. \quad (2.44)$$

Статистический смысл давления

Давление P равно средней силе, действующей со стороны газа на единицу площади стенки сосуда. Выразим давление через статистические характеристики микросостояний.

Из (2.35)

$$P = - \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial V} \right)_N$$

и (2.44)

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial V}} = - \frac{1}{g_N(E, V)} \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E$$

выражаем давление через характеристики микросостояний

$$P = \frac{1}{g} \frac{\partial \Delta X}{\partial V}, \quad (2.64)$$

где $g = g_N(E, V)$; $\Delta X = \Delta X_N(E, V)$.

Для газа с законом дисперсии $E = p^2 / 2m$ используем число микросостояний (2.20а)

$$\Delta X = \frac{2}{fN \Gamma(fN/2)} \frac{V^N}{h^{fN} N!} (2\pi m E)^{fN/2},$$

находим

$$\frac{\partial \Delta X}{\partial V} = \frac{N}{V} \Delta X,$$

$$g = \frac{\partial \Delta X}{\partial E} = \frac{fN}{2E} \Delta X. \quad (2.64a)$$

Из (2.64) получаем

$$P = \frac{2}{f} \frac{E}{V}. \quad (2.65)$$

Давление газа пропорционально кинетической энергии единицы объема и обратно пропорционально числу степеней свободы частицы.

Температура, энтропия и статистические характеристики

Число микросостояний системы $\Delta X_N(E, V)$ является потенциальной функцией с полным дифференциалом

$$d[\Delta X(E, V)] = \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E dV = g(dE + P dV),$$

$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} (dE + P dV), \quad (2.66)$$

где учтено (2.20) и (2.64)

$$\left(\frac{\partial \Delta X}{\partial E} \right)_V = g, \quad \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = P g.$$

Используем первое начало термодинамики для обратимого равновесного процесса

$$dE + P dV = T dS.$$

Из (2.66) находим соотношение между статистическими $\Delta X, g$ и термодинамическими S, T характеристиками системы

$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} T dS. \quad (2.67)$$

Разделим зависимости в (2.67).

Статистический смысл температуры

Теплоизолированные подсистемы 1 и 2 показаны на рисунке. Рассмотрим процесс приведения их в тепловой контакт и перехода к термодинамическому равновесию.

При выдвигении теплоизолирующего слоя перегородки $a-b$ тепло перетекает между подсистемами. Энергия всей системы сохраняется

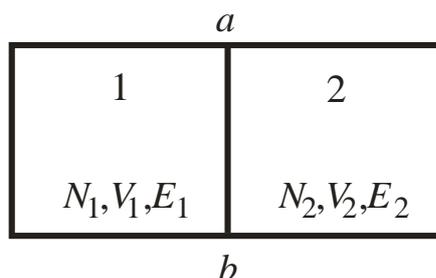
$$E_1 + E_2 = E = \text{const},$$

вариации энергий связаны

$$\delta E_2 = -\delta E_1.$$

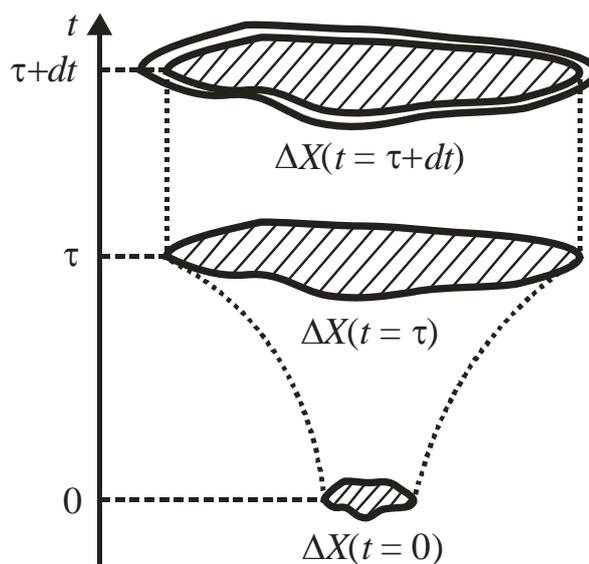
Число микросостояний всей системы равно произведению числа микросостояний составляющих независимых подсистем

$$\Delta X(E, E_1) = \Delta X_1(E_1) \Delta X_2(E - E_1).$$



Теплоизолированные подсистемы 1 и 2

Термодинамическое равновесие определяется как наиболее вероятное состояние, в котором система находится большую часть времени, совершая кратковременные флуктуации. Микросостояние в своем движении по фазовому пространству перемещается в пределах области фазового ансамбля. Максимальному времени соответствует максимальное число микросостояний, через которые проходит система. Поэтому *фазовый ансамбль равновесного состояния содержит максимальное число микросостояний и занимает максимальный фазовый объем*. Неравновесная система, предоставленная самой себе, самопроизвольно переходит в равновесное состояние по истечении времени релаксации τ . Число микросостояний ее фазового ансамбля ΔX изменяется с течением времени, как показано на рисунке. Двойной контур в момент $\tau + dt$ показывает наличие флуктуаций, совершаемых системой в равновесном состоянии.



Изменение фазового ансамбля при переходе системы в равновесное состояние за время релаксации τ

Накладываем условие экстремума на число микросостояний системы в равновесном состоянии

$$\delta(\Delta X) = 0.$$

Варьируем

$$\Delta X = \Delta X_1(E_1) \Delta X_2(E_2)$$

по переменной E_1

$$\frac{d(\Delta X)}{dE_1} \delta E_1 = \frac{d(\Delta X_1)}{dE_1} \delta E_1 \Delta X_2 + \Delta X_1 \frac{d(\Delta X_2)}{dE_2} \frac{\delta E_2}{\delta E_1} \delta E_1 = 0.$$

С учетом

$$\frac{d(\Delta X_i)}{dE_i} = g_i \quad \delta E_2 = -\delta E_1,$$

находим

$$\frac{\Delta X_1}{g_1} = \frac{\Delta X_2}{g_2}.$$

Аналогично ведет себя температура согласно **общему началу термодинамики – при тепловом равновесии температура выравнивается во всех подсистемах**. Сопоставляем величины и для равновесной системы получаем

$$\Delta X = g kT, \quad (2.68)$$

где с учетом размерностей kT – **тепловая энергия**. При рассмотрении конкретных систем и сравнении результатов с формулами термодинамики далее показано, что k – постоянная Больцмана. Согласно (2.68) число микросостояний равно произведению энергетической плотности состояний на тепловую энергию. Следовательно, **микросостояния фазового ансамбля создаются тепловой энергией**.

Для классического газа из N частиц с энергией E , с законом дисперсии $E = p^2 / 2m$, с f степенями свободы частицы подстановка (2.64а)

$$g = \frac{fN}{2E} \Delta X$$

в (2.68) дает выражение энергии газа и средней энергии частицы через температуру

$$E = \frac{f}{2} kTN, \quad \bar{\varepsilon} \equiv \frac{E}{N} = \frac{f}{2} kT. \quad (2.69)$$

В результате установлен статистический смысл температуры, отсчитываемой по шкале Кельвина – **температура пропорциональна средней кинетической энергии частицы**.

В (2.65)

$$P = \frac{2}{f} \frac{E}{V}$$

подставляем (2.69) и получаем известное в термодинамике уравнение идеального газа

$$P = \frac{N}{V} kT = nkT,$$

где $n \equiv N/V$ – концентрация частиц; k – постоянная Больцмана. Тем самым установлен смысл постоянной k в (2.68).

Статистический смысл энтропии

Из (2.67) и (2.68)

$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} T dS, \quad g kT = \Delta X$$

находим

$$k d(\ln \Delta X) = dS, \quad (2.70)$$

Интегрируем

$$k \int d(\ln \Delta X) = k \ln \Delta X = \int dS = S + c.$$

Выбираем $c = 0$, поскольку система в одном микросостоянии $\Delta X = 1$ имеет нулевую энтропию в соответствии с **третьим началом термодинамики**. В результате

$$S = k \ln \Delta X, \quad (2.71)$$

Получен статистический смысл энтропии – **энтропия пропорциональна логарифму числа микросостояний фазового ансамбля**. Из (2.68) и (2.71) получаем

$$S = k \ln(g kT). \quad (2.71a)$$

Фазовый объем системы, состоящей из независимых подсистем 1 и 2, равен произведению объемов, которые они занимают:

$$\Delta X = \Delta X_1 \Delta X_2.$$

Из (2.71) получаем аддитивность энтропии

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.72)$$

– **энтропия системы равна сумме энтропий независимых подсистем**.

Из (2.20) и (2.70)

$$g = \frac{\partial \Delta X}{\partial E}, \quad d(\ln \Delta X) = \frac{1}{k} dS$$

находим

$$\frac{g}{\Delta X} = \frac{1}{\Delta X} \frac{\partial \Delta X}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Delta X}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E}.$$

Используем (2.68)

$$\Delta X = g k T,$$

получаем

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (2.73)$$

Из приведенных соотношений следует:

1. Согласно (2.71)

$$S = k \ln \Delta X$$

выполняется

$$\Delta X = e^{S/k}, \quad (2.74)$$

число микросостояний фазового ансамбля системы увеличивается экспоненциально с ростом энтропии.

2. Чем больше возможных микросостояний, реализующих макросостояние, тем меньше информации о системе. Увеличение энтропии означает уменьшение информации о системе и увеличение ее хаотичности. Чем более упорядочена система, тем меньше ее энтропия. **Для контроля и управления системой необходимо снижать ее энтропию.**

3. Согласно (2.73) **чем ниже температура, тем быстрее уменьшается энтропия с понижением энергии системы.** Для уменьшения энтропии следует снижать температуру и использовать переходы с малой энергией. Согласно **теореме Нернста**, или **третьему началу термодинамики**, при $T \rightarrow 0$ у любой системы $S \rightarrow 0$ и она занимает лишь одно микросостояние.

4. Для замкнутого обратимого процесса выполняется **равенство Клаузиуса**

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

или **второе начало термодинамики**. Следовательно, **энтропия является функцией состояния.**

ПРИМЕР 1

Атом массой m с гамильтонианом $H_1 = p^2/2m$ и энергией ε находится в трехмерном изолированном объеме V , где все точки и

направления равноправны. Найти макрохарактеристики фазового ансамбля. Рассмотреть газ из N атомов.

Система изолирована, тогда

$$H_1 = \varepsilon, \quad \varepsilon = p^2 / 2m.$$

Фазовый ансамбль микросостояний частицы находится в импульсном пространстве на трехмерной сфере радиусом

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}.$$

Микросостояния отличаются направлениями вектора импульса и положениями в объеме V . Число микросостояний системы при отсутствии внешнего поля выражает (2.2б)

$$\Delta X_N = \frac{V^N}{h^{fN} N!} \int_{(V_p)} d^{fN} p.$$

При $f = 3$, $N = 1$ получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon, V) = \frac{V}{h^3} \int_{p(\varepsilon)} d^3 p.$$

Используем объем шара

$$\int_{p(\varepsilon)} d^3 p = \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{4}{3} \pi (2m\varepsilon)^{3/2},$$

находим число микросостояний

$$\Delta X_1 = \frac{4}{3} \frac{\pi V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}. \quad (\text{П.2.4})$$

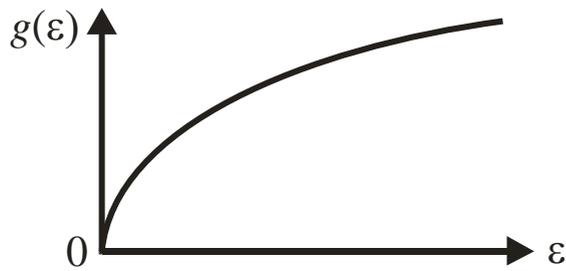
Энергетическая плотность состояний частицы (2.22)

$$g_1 = \left(\frac{\partial \Delta X_1}{\partial \varepsilon} \right)_V$$

равна

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{3}{2} \frac{\Delta X_1}{\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (\text{П.2.5})$$

Плотность состояний классической частицы пропорциональна объему V , доступному для частицы, и корню квадратному из энергии.



Энергетическая плотность состояний частицы

Из (2.68)

$$\Delta X_1 = g_1(E, V) kT$$

и (П.2.4), (П.2.5)

$$\Delta X_1 = \frac{4 \pi V}{3 h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{\Delta X_1}{\varepsilon}$$

находим тепловую энергию

$$kT = \frac{\Delta X_1}{g_1} = \frac{2}{3} \varepsilon. \quad (\text{П.2.6})$$

Следовательно, средняя энергия атома, пропорциональная тепловой энергии

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT.$$

При нормальной температуре

$$\varepsilon(T = 0^\circ \text{C}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \approx \frac{1}{30} \text{ эВ}.$$

Из (2.64), (П.2.5)

$$P_1 = \frac{1}{g_1} \frac{\partial \Delta X_1}{\partial V}, \quad g_1(\varepsilon, V) = \frac{3}{2} \frac{\Delta X_1}{\varepsilon}$$

и (П.2.4)

$$\Delta X_1 = \frac{4 \pi V}{3 h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad \frac{\partial \Delta X_1}{\partial V} = \frac{\Delta X_1}{V}$$

находим давление, создаваемой фазовым ансамблем, соответствующим одной частице:

$$P_1 = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{V} = \frac{1}{V} kT,$$

где учтено (П.2.6) $\varepsilon = \frac{3}{2} kT$. Получено уравнение идеального газа из одной частицы $P_1 V = kT$.

Энтропию находим из (2.71) и (П.2.4)

$$S_1 = k \ln \Delta X_1, \quad \Delta X_1 = \frac{4 \pi V}{3 h^3} (2m\varepsilon)^{3/2},$$

получаем

$$S_1 = k \ln \left[\frac{4 \pi V}{3 h^3} (2m\varepsilon)^{3/2} \right] = k \ln(V\varepsilon^{3/2}) + c,$$

где $c = k \ln \left[\frac{4 \pi}{3 h^3} (2m)^{3/2} \right]$. *Для понижения энтропии нужно уменьшать объем сосуда и энергию частицы.*

Частный случай – азот N₂. Масса атома

$$m = 46,4 \times 10^{-27} \text{ кг.}$$

При

$$V = 1 \text{ л, } T = 0^\circ \text{ C,}$$

получаем

$$\varepsilon = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ,}$$

$$g_1 \cong 0,5 \times 10^{50} \text{ 1/эВ.}$$

На интервале энергии $\Delta\varepsilon = 1 \text{ эВ}$ находятся 10^{50} уровней, следовательно, *классический газ имеет квазинепрерывный спектр энергии.*

Для N одинаковых частиц идеального газа полная энергия складывается из энергий отдельных частиц

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2,$$

где p_i – проекция импульса одной из частиц на декартову ось. В $3N$ -мерном импульсном пространстве получаем уравнение сферы радиусом $P = \sqrt{2mE}$. Объем шара вычисляем по формуле (П.2.1)

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{\Gamma}(n/2)} P^n, \quad n = 3N.$$

Получаем

$$\Delta X_N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} V_{3N} = \frac{V^N}{h^3} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N \Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2},$$

$$g_N = \left(\frac{\partial \Delta X_N}{\partial E} \right)_V = \frac{3}{2} N \frac{\Delta X_N}{E},$$

тогда

$$\frac{\Delta X_N}{g_N} = \frac{2 E}{3 N},$$

$$\frac{\partial \Delta X_N}{\partial V} = \frac{N}{V} \Delta X_N.$$

Из (2.68) $\Delta X = g kT$ находим

$$kT = \frac{\Delta X_N}{g_N} = \frac{2 E}{3 N} = \frac{2}{3} \bar{\varepsilon}$$

– температура пропорциональна средней энергии частицы.

Давление

$$P = \frac{1}{g_N} \frac{\partial \Delta X_N}{\partial V} = \frac{N}{V} \frac{\Delta X_N}{g_N} = \frac{N}{V} kT$$

удовлетворяет уравнению идеального газа

$$PV = NkT.$$

ПРИМЕР 2

Идеальный газ имеет полную энергию E и состоит из N независимых молекул. Молекула имеет массу m и является **одномерным гармоническим осциллятором**, колеблющимся с частотой ω . Поступательные и вращательные движения молекул не учитываем. Найдем энергетическую плотность состояний и температуру газа.

Гамильтониан газа складывается из энергий N осцилляторов

$$H(X) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N [p_i^2 + (m\omega x_i)^2].$$

Для изолированного газа выполняется $H(X) = E$, получаем уравнение эллипсоида в $2N$ -мерном пространстве

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2mE} + \frac{(m\omega x_i)^2}{2mE} \right] = 1.$$

Следовательно, микросостояния газа с энергией E находятся в фазовом пространстве на поверхности эллипсоида с параметрами:

$$N \text{ полуосей } a = \sqrt{2mE},$$

$$N \text{ полуосей } b = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2E}{m}},$$

$$ab = 2E / \omega.$$

Объем эллипсоида находим из (П.2.1а)

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{A}(n/2)} (A_1 \cdot A_2 \cdot \dots \cdot A_n), \quad n = 2N,$$

получаем

$$V_{2N}^{(E)} = \frac{2\pi^N}{2N \tilde{A}(N)} a^N b^N = \frac{1}{N!} (\pi ab)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi E}{\omega} \right)^N.$$

Число микросостояний

$$\Delta X(E) \equiv \frac{V_{2N}^{(E)}}{h^N N!} = \frac{1}{(N!)^2} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N = \frac{1}{(N!)^2} \left(\frac{E}{\varepsilon_1} \right)^N,$$

где $\hbar = h/2\pi$; $\varepsilon_1 = \hbar\omega$ – квант энергии осциллятора.

Энергетическая плотность состояний

$$g_N \equiv \frac{\partial \Delta X}{\partial E} = N \frac{\Delta X}{E} = \frac{N}{(N!)^2 \varepsilon_1^N} E^{N-1},$$

тогда

$$\frac{\Delta X}{g_N} = \frac{E}{N}.$$

Из (2.14)

$$\Delta X = g_N kT$$

находим

$$E = NkT, \quad kT = \frac{E}{N}.$$

Средняя энергия одномерного гармонического осциллятора

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{E}{N} = kT.$$

КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Объект – равновесный идеальный газ из N частиц, находящихся в объеме V в термостате с температурой T , выполняется

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

Газ обменивается энергией с термостатом через стенки сосуда. Полная энергия газа флуктуирует, микросостояния имеют разброс по энергии и по координатам фазового пространства.

Каноническое распределение дает вероятность обнаружения микросостояния объекта в элементе объема фазового пространства, а также вероятность определенной энергии у микросостояния.

Распределение микросостояний по фазовому пространству.

Газ разделим мысленно на две подсистемы 1 и 2. У идеального газа подсистемы независимы друг от друга, потенциальная энергия их взаимодействия равна нулю, тогда гамильтонианы системы и подсистем связаны соотношением

$$H(X) = H_1(X_1) + H_2(X_2).$$

Распределения микросостояний по фазовому пространству описываются плотностью вероятностей и выражаются через гамильтонианы согласно теореме Лиувилля

$$w_1(X_1) = \varphi_1[H_1(X_1)],$$

$$w_2(X_2) = \varphi_2[H_2(X_2)],$$

$$w(X_1, X_2) = \varphi[H_1(X_1) + H_2(X_2)].$$

Для функций $\varphi, \varphi_1, \varphi_2$ используем теорему об умножении вероятностей независимых событий

$$w(X_1, X_2) = w_1(X_1) w_2(X_2),$$

получаем

$$\varphi(H_1 + H_2) = \varphi_1(H_1) \varphi_2(H_2).$$

Уравнение логарифмируем

$$\ln \varphi(H_1 + H_2) = \ln \varphi_1(H_1) + \ln \varphi_2(H_2),$$

берем дифференциал

$$\frac{\varphi'(H_1 + H_2)}{\varphi(H_1 + H_2)} d(H_1 + H_2) = \frac{\varphi_1'(H_1)}{\varphi_1(H_1)} dH_1 + \frac{\varphi_2'(H_2)}{\varphi_2(H_2)} dH_2,$$

где $\varphi'_i \equiv d\varphi_i/dH_i$. Поскольку dH_1 и dH_2 величины независимые, то

$$d(H_1 + H_2) = dH_1 + dH_2.$$

Равенство выполняется тождественно, если

$$\frac{\varphi'(H_1 + H_2)}{\varphi(H_1 + H_2)} = \frac{\varphi'_1(H_1)}{\varphi_1(H_1)} = \frac{\varphi'_2(H_2)}{\varphi_2(H_2)} = \text{const} \equiv -\frac{1}{kT}.$$

Правая сторона равенства является константой, поскольку приравненные функции зависят от разных аргументов. Величина kT имеет размерность энергии. Далее показано, что k – постоянная Больцмана, T – температура. Следовательно, $\varphi_i = \varphi$ – универсальная функция гамильтониана, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = -\frac{1}{kT} dH.$$

Интегрируем

$$\varphi(H) = c e^{-H/kT}. \quad (2.74a)$$

Нормировочную постоянную полагаем $c = e^{F/kT}$. Далее показано, что F – *свободная энергия системы*. Получаем *вероятность обнаружения микросостояния системы в единице объема фазового пространства около точки X* , или *плотность вероятности канонического распределения*

$$w(X) = e^{\frac{F-H(X)}{kT}}. \quad (2.75)$$

Вероятность обнаружения микросостояния в объеме dX фазового пространства около точки X

$$dW(X) = w(X) dX = e^{\frac{F-H(X)}{kT}} dX. \quad (2.76)$$

Статистический интеграл системы. В (2.74a) полагаем нормировочную постоянную $c = Z^{-1}$, получаем *каноническое распределение*

$$w(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT},$$

$$dW(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX. \quad (2.77)$$

Нормировка вероятности

$$\int dW(X) = 1$$

дает **статистический интеграл системы**

$$Z(V, T) = \int e^{-H(X)/kT} dX. \quad (2.78)$$

Сравниваем (2.75) и (2.77), находим

$$e^{F/kT} = Z^{-1}.$$

Логарифмируем и получаем **соотношение между свободной энергией и статистическим интегралом**

$$F = -kT \ln Z. \quad (2.79)$$

Статистический интеграл в (2.78) вычисляется путем интегрирования по микросостояниям фазового пространства. Согласно (2.79) он является макрохарактеристикой состояния системы, через Z выражаются термодинамические величины. **Статистический интеграл связывает характеристики статистической физики и термодинамики.**

Выразим статистический интеграл газа через статистический интеграл частицы этого газа.

Статистический интеграл частицы. В идеальном газе частицы независимы друг от друга. Для газа из N тождественных частиц

$$H(X) = \sum_{n=1}^N H_1(X_n), \quad dX = \frac{1}{N!} \prod_{n=1}^N dX_n,$$

где $H_1(X_n)$ и dX_n – гамильтониан и число микросостояний частицы n . С учетом свойства экспоненты $e^{a+b} = e^a e^b$ интеграл (2.78)

$$Z(V, T) = \int e^{-H(X)/kT} dX$$

распадается на произведение N одинаковых интегралов. Получаем соотношение между статистическими интегралами газа и частицы

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \cong \left(\frac{e Z_1}{N} \right)^N, \quad (2.80)$$

при $N \gg 1$ использована формула Стирлинга

$$N! \cong (N/e)^N.$$

Статистический интеграл частицы

$$Z_1(V, T) = \int e^{-H_1(X_1)/kT} dX_1, \quad (2.81)$$

где

$$dX_1 = \frac{1}{h^f} d^f q d^f p.$$

Выражение (2.81) означает выделение одной независимой частицы из всего газа, при этом остальные частицы рассматриваются как термостат.

Частица совершает независимые движения: поступательное, вращательное, колебательное и внутренние. Гамильтониан является суммой гамильтонианов отдельных движений

$$H_1 = H_{1, \text{пост}} + H_{1, \text{вращ}} + H_{1, \text{колеб}} + H_{1, \text{внутр}}.$$

Из (2.81) находим

$$Z_1 = Z_{1, \text{пост}} Z_{1, \text{вращ}} Z_{1, \text{колеб}} Z_{1, \text{внутр}}. \quad (2.82)$$

Для газа из N частиц

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N.$$

Для поступательного движения далее получено (П.3.2)

$$Z_{1, \text{пост}}(V, T) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (2.83)$$

Для вращения и колебания двухатомной молекулы с моментом инерции J и частотой собственного колебания ω далее найдено (П.3.8) – (П.3.10)

$$Z_{1, \text{вращ}}(T) = \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} = \frac{JkT}{\hbar^2}, \quad (2.84)$$

$$Z_{1, \text{колеб}}(T) = \frac{kT}{\hbar\omega}. \quad (2.85)$$

Распределение микросостояний частицы по фазовому пространству. Выделяем одну частицу газа, рассматривая остальные как термостат. Из (2.77)

$$w(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT},$$

$$dW(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX$$

получаем плотность вероятности и вероятность обнаружения микросостояния частицы в фазовом пространстве

$$w_1(X) = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X)/kT},$$

$$dW_1(X) = w_1(X) dX = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X)/kT} dX. \quad (2.86)$$

Физический смысл T . Докажем, что параметр T в каноническом распределении является температурой. Используем *общее начало термодинамики* – если температура систем одинаковая, то приведение систем в тепловой контакт не изменяет их макросостояний. До контакта систем $i=1, 2$ их функции распределения (2.75)

$$w(X_i) = \exp\left[\frac{F_i - H_i(X_i)}{kT_i}\right].$$

В момент контакта в силу независимости систем общее распределение по теореме умножения вероятностей равно

$$w_{t=0}(X_1, X_2) = w(X_1) w(X_2) =$$

$$= \exp\left(\frac{F_1}{kT_1} + \frac{F_2}{kT_2}\right) \exp\left[-\left(\frac{H_1(X_1)}{kT_1} + \frac{H_2(X_2)}{kT_2}\right)\right].$$

С течением времени, гораздо меньшем времени теплообмена с окружением, системы перемешиваются за счет броуновского движения. Гамильтонианы изменяются, их сумма сохраняется $H_1(X_1) + H_2(X_2) = H(X_1, X_2)$. Если температуры систем были одинаковыми, то распределение, определяющее их макросостояния, не может меняться согласно общему началу термодинамики. Для рассматриваемой функции это выполняется при $T_1 = T_2 \equiv T$. Следовательно, T – температура.

Распределение микросостояний по энергии

Распределение состояний газа по энергии. Элемент объема фазового пространства газа выражаем через энергетическую плотность состояний и интервал энергии

$$dX = g_N(E) dE.$$

В каноническом распределении (2.76) и (2.77)

$$dW(X) = w(X) dX = e^{\frac{F-H(X)}{kT}} dX = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX$$

заменяем гамильтониан H на энергию E . Для газа с температурой T получаем **вероятность обнаружения микросостояний с энергией в интервале** $(E, E + dE)$

$$dW(E) = e^{(F-E)/kT} g_N(E) dE = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} g_N(E) dE. \quad (2.87)$$

Нормировка вероятности

$$\int dW(E) = 1$$

дает статистический интеграл газа

$$Z(T, N) = \int_0^{\infty} e^{-E/kT} g_N(E) dE. \quad (2.88)$$

Для макроскопической системы относительная флуктуация энергии обратно пропорциональна корню квадратному числу частиц согласно (П.1.2)

$$\frac{\delta E}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

тогда функция распределения состояний газа по энергии

$$w(E) \equiv \frac{dW(E)}{dE} = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} g_N(E)$$

имеет резкий максимум при среднем значении энергии. В результате каноническое распределение по энергии совпадает с микроканоническим распределением, имеющим вид дельта-функции.

Распределение состояний частицы по энергии. Выделяем в газе частицу, остальные частицы рассматриваем как термостат. В (2.87) полагаем $N \rightarrow 1$, $E \rightarrow \varepsilon$ и получаем

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.89)$$

где

$dW_1(\varepsilon)$ – вероятность обнаружения частицы с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$;

$dN(\varepsilon)$ – число частиц с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$;

N – число частиц газа;

$g_1(\varepsilon)$ – энергетическая плотность состояний частицы.

Применяем (2.88)

$$Z(T, N) = \int_0^{\infty} e^{-E/kT} g_N(E) dE$$

к частице

$$Z_1(T) = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.90)$$

Следовательно, *статистический интеграл частицы связан с ее энергетической плотностью состояний преобразованием Лапласа*. В частности, для степенной зависимости $g_1(\varepsilon) = a \varepsilon^b$ вычисляем интеграл и находим

$$Z_1(T) = a (kT)^{1+b} \Gamma(1+b). \quad (2.91a)$$

Макрохарактеристики и статистический интеграл

Термодинамические характеристики газа – свободную энергию, внутреннюю энергию, давление и энтропию выразим через статистический интеграл. Покажем, что введенная величина F является свободной энергией.

Свободная энергия $F(T, V, N)$ связана со статистическим интегралом согласно (2.79)

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

где

$$Z = \int e^{-H(X)/kT} dX,$$

$$Z = Z_1^N / N!.$$

Получаем

$$F = -kTN \ln \left(\frac{e}{N} Z_1 \right), \quad (2.91)$$

при $N \gg 1$ использована формула Стирлинга

$$\ln N! \cong N \ln(N/e).$$

Подстановка (2.90)

$$Z_1(T) = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon$$

в (2.91) выражает термодинамическую величину через энергетический спектр частицы

$$F = -kTN \ln \left(\frac{e}{N} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon \right), \quad (2.92)$$

где $g_1(\varepsilon)$ – энергетическая плотность состояний частицы.

Внутренняя энергия $U(S, V, N)$ определяется средним по фазовому ансамблю значением полной энергии системы

$$U \equiv \bar{H} \equiv \int H(X) dW(X).$$

Используем каноническое распределение (2.77)

$$dW(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX$$

и статистический интеграл (2.78)

$$Z(V, T) = \int e^{-H(X)/kT} dX.$$

Находим

$$U = \frac{\int H(X) e^{-H/kT} dX}{\int e^{-H/kT} dX}.$$

Интеграл в числителе выражаем через интеграл в знаменателе путем дифференцирования по параметру $(-1/kT)$

$$\int H(X) e^{-H/kT} dX = \frac{\partial}{\partial(-1/kT)} \int e^{-H/kT} dX = -\frac{\partial Z}{\partial(1/kT)}.$$

Учитываем

$$\frac{\partial}{\partial(1/kT)} = \frac{\partial T}{\partial(1/kT)} \frac{\partial}{\partial T} = \left[\frac{\partial(1/kT)}{\partial T} \right]^{-1} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}.$$

Получаем выражение внутренней энергии газа через статистический интеграл газа

$$U = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (2.93)$$

Среднюю энергию частицы $\bar{\varepsilon} \equiv \frac{U}{N}$ выразим через статистический интеграл частицы Z_1 . Используем (2.80)

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!},$$

$$\ln Z = N \ln Z_1 - \ln N!,$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T},$$

и из (2.93) находим

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{U}{N} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}. \quad (2.94)$$

Выражения для энергии газа (2.93) и частицы (2.94) идентичны.

В (2.94) подставляем (2.90)

$$Z_1 = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon,$$

получаем

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.94a)$$

$$U = N \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon. \quad (2.95)$$

В результате средняя энергия частицы и внутренняя энергия газа выражены через энергетический спектр частицы $g_1(\varepsilon)$.

Сравниваем (2.94a) с определением среднего

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon w(\varepsilon) d\varepsilon,$$

Получаем, что $e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) \equiv w(\varepsilon)$ – вероятность для энергии частицы находится в единичном интервале около значения ε . Поскольку $g_1(\varepsilon)$ – число уровней в единичном интервале энергии около значения ε , тогда

$$e^{-\varepsilon/kT}$$

– *вероятность заполнения частицей уровня с энергией ε при температуре T . С увеличением энергии степень заселенности уровня частицами уменьшается.*

Уравнение Гиббса–Гельмгольца в термодинамике связывает внутреннюю энергию U со свободной энергией F . Получим уравнение, используя связь обеих энергий со статистическим интегралом.

Выражаем статистический интеграл из (2.79)

$$\ln Z = -\frac{1}{k} \frac{F}{T},$$

подставляем в (2.93)

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T},$$

находим *уравнение Гиббса–Гельмгольца в дифференциальной форме*

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.96)$$

Уравнение известно в термодинамике, следовательно, ранее введенная величина F является свободной энергией газа. В (2.96) внутренняя энергия выражена через свободную энергию. Получим обратное соотношение.

В первом равенстве (2.96) перегруппировываем сомножители

$$d \left(\frac{F}{T} \right) = -\frac{U}{T^2} dT.$$

Интегрируем в пределах $(0, T)$, учитываем $F/T|_{T \rightarrow 0} = 0$, и выражаем свободную энергию через внутреннюю энергию

$$F = -T \int_0^T \frac{U(T')}{T'^2} dT'. \quad (2.97)$$

Получено *уравнение Гиббса–Гельмгольца в интегральной форме*.

Найдем выражение и статистический смысл давления и энтропии на основе канонического распределения.

Давление. В формулу термодинамики (2.44)

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

подставляем (2.79)

$$F = -kT \ln Z$$

и выражаем давление через статистический интеграл

$$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = nkT \frac{V}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}, \quad (2.98)$$

где $n = N/V$ – концентрация частиц. В последнем равенстве использовано

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{N}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V},$$

При отсутствии внешнего поля энергия частицы не зависит от координат. Из (2.26) при $\varepsilon = sp^t$ находим

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi^{f/2}}{t \tilde{A}(f/2)} \frac{V}{h^f s^{f/t}} \varepsilon^{-1+f/t}, \quad V_f \equiv V.$$

Из (2.90)

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon$$

получаем

$$\frac{\partial Z_1}{\partial V} = \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} \frac{\partial g_1(\varepsilon)}{\partial V} d\varepsilon = \frac{Z_1}{V},$$

где учтено

$$\frac{\partial g_1}{\partial V} = \frac{g_1}{V}.$$

Выражение (2.98)

$$P = nkT \frac{V}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}$$

дает уравнение идеального газа

$$P = nkT. \quad (2.99)$$

Энтропия. В формулу термодинамики (2.45)

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

подставляем (2.79)

$$F = -kT \ln Z$$

и выражаем энтропию через статистический интеграл

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = k \ln Z + \frac{U}{T}, \quad (2.100)$$

где учтено (2.93)

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Для системы и ее независимых подсистем 1 и 2 выполняется

$$Z_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{n}\tilde{o}} = Z_1 Z_2,$$

$$\ln Z_{\tilde{n}\tilde{e}\tilde{n}\tilde{o}} = \ln Z_1 + \ln Z_2.$$

Получаем:
из (2.79)

$$F = -kT \ln Z = F_1 + F_2,$$

из (2.93)

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = U_1 + U_2$$

и из (2.100)

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = S_1 + S_2.$$

Следовательно, для статистически независимых подсистем и видов движений *свободная энергия, внутренняя энергия и энтропия являются аддитивными величинами.*

Статистический смысл энтропии в рамках канонического распределения. Используем внутреннюю энергию

$$U \equiv \overline{H(X)} \equiv \int H(X) w(X) dX$$

и функцию распределения (2.75)

$$w(X) = e^{-\frac{F - H(X)}{kT}}$$

с условием нормировки

$$\int e^{-\frac{F - H(X)}{kT}} dX = 1.$$

Результаты подставляем в формулу термодинамики (2.39) для энтропии

$$S = \frac{U - F}{T} = -k \frac{F - \overline{H(X)}}{kT} = -k \frac{F - H}{kT}.$$

Используя усреднение $\overline{f(X)} \equiv \int f(X) w(X) dX$ на основе канонического распределения (2.75)

$$w(X) = e^{-\frac{F - H(X)}{kT}},$$

находим

$$S = -k \int \frac{F - H(X)}{kT} e^{-\frac{F - H(X)}{kT}} dX.$$

Получаем **формулу Больцмана** (1872 г.)

$$S = -k \int w \ln w dX = -k \overline{\ln w(X)}. \quad (2.101)$$

Энтропия пропорциональна среднему по фазовому ансамблю от логарифма плотности вероятности реализации микросостояний.



Людвиг Больцман (1844–1906)

При приближении системы к состоянию равновесия уменьшается ее упорядоченность, увеличивается число микросостояний, реализующих ее макросостояние

$$\int dX = \Delta X .$$

Согласно условию нормировки вероятности

$$\int w(X) dX = \bar{w} \Delta X = 1$$

среднее значение функции распределения обратно объему фазового ансамбля

$$\bar{w} = (\Delta X)^{-1} .$$

При приближении к состоянию равновесия растет ΔX , уменьшается \bar{w} , тогда согласно (2.101)

$$S = -k \overline{\ln w(X)}$$

энтропия увеличивается. **В равновесном состоянии число микросостояний и энтропия достигают максимума. Энтропия является мерой хаотичности состояния системы.**

С учетом

$$\bar{w} = (\Delta X)^{-1}$$

из

$$S = -k \overline{\ln w(X)}$$

находим

$$S = k \ln \Delta X . \quad (2.102)$$

Энтропия пропорциональна логарифму числа микросостояний системы. Этот результат (2.71) был получен в рамках микроканонического распределения.

Принцип Ландауэра

Преобразование информации связано с затратой энергии. Найдем минимальную энергию, необходимую для стирания или получения бита информации. Эта энергия выделяется в преобразователе в виде тепла. При больших объемах преобразуемой информации отвод тепла из преобразователя является важной технической проблемой.

Рассмотрим ящик, содержащий частицу и имеющий в середине съемную перегородку, разделяющую половины ящика 1 и 2, показанные на рис. 2.12,а. Если в начальный момент частица оказалась в половине 1 ящика, то вероятности обнаружения частицы в ящиках $w_1 = 1$, $w_2 = 0$.

Количество информации о частице, то есть мера уменьшения неопределенности нашего знания об объекте, равна **1 бит**.

Вынимаем перегородку, что соответствует рис. 2.12,б. В силу симметрии половин ящика по истечении времени релаксации получаем $w_3 = w_4 = 1/2$. Информация о положении частицы потеряна полностью и равна **0 бит**. Найдем изменение энтропии системы и минимальное количества энергии, связанной с этим процессом.

Для изолированных объемов фазовое пространство системы распадается на независимые подпространства. Энтропия аддитивна и формула Больцмана (2.101)

$$S = -k \int w \ln w dX$$

получает вид

$$S = -k \sum_i w_i \ln w_i, \quad (\text{П.3.16})$$

где w_i – вероятность обнаружения частицы в объеме с номером i .

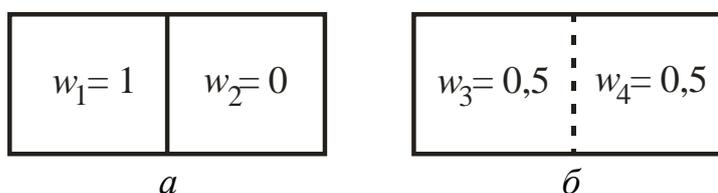


Рис. 2.12. Частица в ящике с перегородкой (а), и без нее (б)

Для состояний на рис. 2.12 а и б находим

$$S_a = -k \sum_{i=1,2} w_i \ln w_i = 0,$$

$$S_b = -k \sum_{i=3,4} w_i \ln w_i = k \ln 2.$$

При изотермическом равновесном переходе между состояниями увеличение энтропии по определению пропорционально количеству рассеянного тепла

$$\Delta S = S_{\dot{a}} - S_{\dot{a}} = k \ln 2 = \frac{\Delta Q}{T},$$

откуда

$$\Delta Q = kT \ln 2. \quad (\text{П.3.17})$$

В результате выполняется *принцип Ландауэра* (1961 г.) – *стирание бита информации приводит к рассеянию энергии $kT \ln 2$ в окружающую среду с температурой T* . При $T = 300 \text{ К}$ получаем

$$\Delta Q \approx 0,7 kT = 0,0178 \text{ эВ}.$$

Чем больше физических элементов, связанных с преобразованием информации, тем больше энергия переключения. Реальные затраты энергии на стирание или создание бита информации в компьютерах выпуска 2007 г. с характерным размером затвора транзистора 60 нм составляют

$$\Delta Q \sim 2500 \text{ эВ} \sim 10^5 kT.$$

К 2030 г. ожидается размер затвора 3 нм и

$$\Delta Q = 0,078 \text{ эВ} \sim 3kT.$$

Другие смыслы величины

$$kT \ln 2$$

- минимальная энергия, затрачиваемая на создание бита информации;
- минимальная высота барьера, необходимая для разделения двух состояний электрона, или другого носителя информации;
- нижний предел для энергии реального процесса преобразования информации, как показано экспериментально (Nature (2012) **483**, 187).

С учетом большого количества преобразуемой компьютером информации результат (П.3.17) имеет важные технические приложения, поэтому получил собственное имя в честь Ландауэра.

До Ландауэра этот результат получил в 1949 г. фон Нейман – американский математик, установивший основные принципы работы компьютера и математические основы квантовой механики.



Рольф Ландауэр
(1927–1999)



Джон фон Нейман
(1903–1957)

Учет квантовых эффектов для частицы массой m в ящике размером l обобщает (П.3.17) в виде

$$\Delta Q = kT \ln 2 + \frac{\hbar^2}{8ml^2} (\ln 2)^2. \quad (\text{П.3.17a})$$

Отклонение от формулы Ландауэра при $T = 300 \text{ \AA}$ существенно при размере затвора $l < 1 \text{ нм}$. При низкой температуре второе слагаемое существенно и при бóльших l .

Статистический интеграл поступательного движения и макрохарактеристики газа

Идеальный газ из N микрочастиц находится в объеме V при температуре T . Найдем статистический интеграл поступательного движения газа, внутреннюю энергию и давление.

1. Статистический интеграл частицы

Используем

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X_1)/kT} dX_1,$$

$$dX_1 = \frac{1}{h^3} d^3r dp_x dp_y dp_z,$$

и гамильтониан поступательного движения материальной точки

$$H_1 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Подстановка дает

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{-1}{2mkT} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \right] dp_x dp_y dp_z \int_V d^3r =$$

$$= \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{1x}^2}{2mkT}\right) dp_x \right]^3.$$

Учтено, что координаты и разные проекции импульса разделены. Использовано

$$\int_V d^3r = V.$$

Последний интеграл в квадратных скобках является интегралом Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a},$$

и равен $(2\pi mkT)^{1/2}$. Получаем **статистический интеграл поступательного движения частицы** (2.22)

$$Z_{1,\text{пост}} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (\text{П.3.1})$$

С учетом

$$Z = Z_1^N / N!$$

находим **статистический интеграл поступательного движения газа**

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}.$$

2. Внутренняя энергия газа

Вычисляем (2.26)

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V.$$

Из $Z = Z_1^N / N!$ находим

$$\ln Z = N \ln Z_1 - \ln N!,$$

тогда

$$U = kT^2 N \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{П.3.1a})$$

средняя энергия частицы

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{U}{N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{П.3.1б})$$

Для газа

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}$$

выполняется

$$\frac{\partial \ln Z_{i \hat{i} \hat{n} \hat{o}}}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{N}{T},$$

$$\frac{\partial \ln Z_{i \hat{i} \hat{n} \hat{o}}}{\partial V} = \frac{N}{V}. \quad (\text{П.3.1в})$$

Тогда из (П.2.26)

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{i \hat{i} \hat{n} \hat{o}}}{\partial T} \right)_V$$

получаем

$$U \equiv N \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} NkT,$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT.$$

Результат совпадает с выражением, найденным из микроканонического распределения, а также с известной формулой термодинамики идеального газа.

3. Давление газа

Из (2.98)

$$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

и (П.3.1в)

$$\frac{\partial \ln Z_{i \hat{i} \hat{n} \hat{o}}}{\partial V} = \frac{N}{V}$$

находим

$$P = kT \frac{N}{V}$$

и получаем *уравнение идеального газа* $PV = NkT$.

Статистический интеграл колебательного движения

В двухатомной молекуле происходят колебания атомов с частотой ω вдоль оси молекулы. Найдем статистический интеграл колебаний при температуре T .

Молекула является линейным гармоническим осциллятором и описывается гамильтонианом

$$H_1(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Подстановка в (2.17)

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X)/kT} dX_1, \quad dX_1 = \frac{1}{h} dx dp$$

дает

$$Z_{1,\text{колеб}} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2kT} x^2\right) dx.$$

Используем интеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a},$$

получаем для интегралов соответственно

$$\sqrt{2\pi mkT}, \quad \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}.$$

В результате *статистический интеграл колебательного движения молекулы из разных атомов* (2.23)

$$Z_{1,\text{колеб}}(T) = \frac{kT}{\hbar\omega}. \quad (\text{П.3.5})$$

Для одинаковых атомов с учетом их тождественности используем

$$dX_1 = \frac{1}{2!h} dx dp,$$

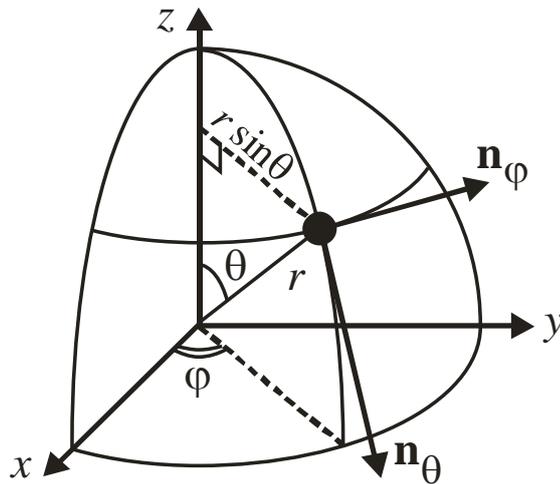
и получаем

$$Z_{1,\text{вращ}}(T) = \frac{kT}{2\hbar\omega}. \quad (\text{П.3.5a})$$

Статистический интеграл вращательного движения

Молекула массой m состоит из двух одинаковых атомов, находящихся на расстоянии $2r$, и вращается вокруг центра масс. Найдем статистический интеграл вращений при температуре T .

При вращении изменяется угловое положение атомов. Используем сферические координаты с центром в точке симметрии молекулы. На рисунке черный круг – атом, второй атом в симметричной точке не показан.



При вращении изменяются углы φ и θ , атом движется по окружностям с радиусами, соответственно, $r \sin \theta$ и r . Линейная скорость равна произведению радиуса на угловую скорость

$$\text{вдоль } \mathbf{n}_\varphi : v_\varphi = r \sin \theta \frac{d\varphi}{dt},$$

$$\text{вдоль } \mathbf{n}_\theta : v_\theta = r \frac{d\theta}{dt}.$$

Обобщенными координатами фазового пространства являются углы φ и θ . Для нахождения обобщенных импульсов, соответствующих этим координатам, воспользуемся **уравнением Лагранжа**, связывающим импульс со скоростью

$$p = \frac{\partial L}{\partial (dq / dt)}.$$



Жозеф Луи Лагранж (1736–1865)

Функция Лагранжа

$$L\left(q, \frac{dq}{dt}\right)$$

зависит от координат и скоростей. При отсутствии потенциальной энергии функция Лагранжа равна кинетической энергии. Для двухатомной молекулы с **моментом инерции** $J = mr^2$ относительно прямой, перпендикулярной к оси молекулы и проходящей через центр масс, находим

$$L\left(\theta, \varphi, \frac{d\varphi}{dt}, \frac{d\theta}{dt}\right) = E^{kin} = \frac{m}{2}(v_{\theta}^2 + v_{\varphi}^2) = \frac{J}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right].$$

Получаем угловые импульсы

$$p_{\theta} = \frac{\partial L}{\partial(d\theta/dt)} = J \frac{d\theta}{dt},$$

$$p_{\varphi} = \frac{\partial L}{\partial(d\varphi/dt)} = J \sin^2\theta \frac{d\varphi}{dt}.$$

Угловые скорости выражаем через угловые импульсы

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{J} p_{\theta},$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{J \sin^2\theta} p_{\varphi}.$$

Результаты подставляем формулу кинетической энергии

$$E^{kin} = \frac{J}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right],$$

находим гамильтониан вращательного движения

$$H_{\text{вращ}}(\theta, \varphi, p_{\theta}, p_{\varphi}) = \frac{1}{2J} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2\theta} \right).$$

Вычисляем статистический интеграл частицы (2.17)

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X)/kT} dX_1,$$

где

$$dX_1 = \frac{1}{2!h^2} d\varphi d\theta dp_{\varphi} dp_{\theta},$$

получает вид

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{1}{2!h^2} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_\phi^2}{2JkT \sin^2 \theta}\right) dp_\phi \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_\theta^2}{2JkT}\right) dp_\theta \int_0^{2\pi} d\phi .$$

Интегрируем вначале по ϕ , затем по p_θ , p_ϕ и по θ . Интегралы по p_θ и по p_ϕ являются интегралами Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a} .$$

Находим

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{1}{2h^2} 2\pi (2\pi JkT)^{1/2} (2\pi JkT)^{1/2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta ,$$

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2 .$$

В результате *статистический интеграл вращательного движения молекулы*

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} = \frac{JkT}{\hbar^2} . \quad (\text{П.3.6})$$

Теорема Бора – Ван-Лёвен

Система зарядов, подчиняющаяся классической физике, не проявляет магнитных свойств. Теорему доказал Бор в 1911 г. и независимо мисс Хендрика Йоханна Ван Лёвен в 1919 г.



Нильс Бор (1885–1962)

Доказательство

Используем гамильтониан системы зарядов e_i , где $i=1,2,\dots,N$, в электромагнитном поле

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i),$$

где

$\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ – векторный потенциал магнитного поля в точке нахождения заряда e_i , учитывающий магнитное взаимодействие заряда;

$U(\mathbf{r}_i)$ – электрическая потенциальная энергия заряда e_i .

Вычисляем статистический интеграл системы

$$Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} dX = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}_i)}{kT}} d^3 r_i \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{[\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2mkT}} d^3 p_i.$$

В интеграле по импульсам заменяем переменную интегрирования

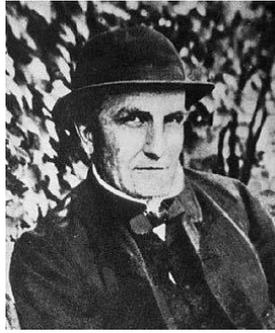
$$\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{p}'_i.$$

Благодаря бесконечным пределам статистический интеграл оказывается не зависящим от магнитного поля, следовательно, макрохарактеристики газа не зависят от магнитного поля. В результате классический газ зарядов не обладает магнитными свойствами.

Теорема не выполняется, если энергия взаимодействия U зависит от импульсов зарядов. В этом случае замена переменных сохранит магнитное поле. Теорема не применима для частиц, проявляющих квантовые свойства.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ

Равновесный газ с фиксированными V, N, T обменивается энергией с термостатом. Микросостояния газа имеют разные энергии, энергия частицы с течением времени хаотически меняется. Макросостояние не зависит от времени, средняя тепловая энергия частицы газа постоянна, зависит от температуры, от числа степеней свободы частицы и от ее гамильтониана. **Если степени свободы частицы входят в гамильтониан симметрично, то на каждую степень свободы приходится одинаковая тепловая энергия, пропорциональная температуре.** Теорему предложил Уотерстон в 1845 г., количественное выражение дал Максвелл в 1860 г. и Больцман в 1868 г. Теорема не применима для квантовых систем.



Джон Джеймс Уотерстон (1811–1883)



Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879)



Людвиг Больцман (1844–1906)

Используя гамильтониан, найдем средние значения кинетической, потенциальной и полной энергии частицы, вызванные тепловой энергией.

Гамильтониан частицы с f степенями свободы включает кинетическую энергию, зависящую от модуля проекций импульса, и потенциальную энергию, зависящую от проекций координаты. Считаем зависимости степенными, тогда

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} \varepsilon_{kin,i} + \sum_{j=1}^{\beta} \varepsilon_{pot,j} = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^t, \quad (2.103)$$

где

$\alpha \leq f$ – число активизированных степеней свободы с кинетической энергией $\varepsilon_{kin,i}$ и с импульсами в пределах $-\infty < p_i < \infty$; $a_i > 0$;

$\beta \leq f$ – число активизированных степеней свободы с потенциальной энергией $\varepsilon_{pot,j}$ и с координатами в пределах $0 < q_j < \infty$; $b_j > 0$.

Получим средние по фазовому ансамблю значения кинетической, потенциальной и полной энергии частицы при температуре T .

Средняя энергия частицы равна среднему значению гамильтониана по фазовому ансамблю и выражается через статистический интеграл согласно (2.94)

$$\bar{\varepsilon} = \overline{H_1} = \sum_i \overline{\varepsilon_{kin,i}} + \sum_j \overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1. \quad (2.104)$$

В статистическом интеграле (2.81)

$$h^f Z_1 = \int \dots \int e^{-H_1/kT} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

с гамильтонианом (2.103)

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^t$$

интегралы в количестве $2f$ разделяются. Получаем произведение интегралов для каждой активизированной степени свободы

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \prod_i K_i \prod_j P_j,$$

где кинетическая и потенциальная составляющие статистического интеграла частицы равны

$$K_i \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_i |p_i|^s / kT} dp_i = 2 \int_0^{\infty} e^{-a_i p_i^s / kT} dp_i,$$

$$P_j \equiv \int_0^{\infty} e^{-b_j q_j^t / kT} dq_j. \quad (2.105)$$

Используем

$$\int_0^{\infty} e^{-dx^c} dx = \frac{1}{cd^{1/c}} \Gamma\left(\frac{1}{c}\right),$$

где $c \neq -1/n$, $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$, вычисляем интегралы

$$K_i = \frac{2}{s a_i^{1/s}} (kT)^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right),$$

$$P_j = \frac{1}{t b_j^{1/t}} (kT)^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right),$$

где $s, t \neq -1/n$, $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$. С учетом

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \prod_i K_i \prod_j P_j,$$

$$\ln Z_1 = \sum_i \ln K_i + \sum_j \ln P_j - f \ln h,$$

из (2.104)

$$\sum_i \overline{\varepsilon_{kin,i}} + \sum_j \overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1$$

находим

$$\sum_i \overline{\varepsilon_{kin,i}} + \sum_j \overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \left(\sum_i \frac{\partial}{\partial T} \ln K_i + \sum_j \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j \right).$$

Разделяем вклады разных видов энергии и степеней свободы

$$\overline{\varepsilon_{kin,i}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_i,$$

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j. \quad (2.106)$$

Величины

$$K_i = \frac{2}{s a_i^{1/s}} (kT)^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right),$$

$$P_j = \frac{1}{t b_j^{1/t}} (kT)^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right),$$

логарифмируем

$$\ln K_i = \frac{1}{s} \ln T + c, \quad c \equiv \ln \left[\frac{2}{s a_i^{1/s}} k^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right) \right],$$

$$\ln P_j = \frac{1}{t} \ln T + d, \quad d \equiv \ln \left[\frac{1}{t b_j^{1/t}} k^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right) \right],$$

дифференцируем и получаем

$$\overline{\varepsilon_{kin,i}} = a_i |p_i|^s = \frac{1}{s} kT,$$

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b_j q_j^t = \frac{1}{t} kT.$$

Величины $\overline{\varepsilon_{kin,i}}$ и $\overline{\varepsilon_{pot,j}}$ не зависят от i и j , следовательно, выполняется теорема о равном распределении тепловой энергии по активизированным степеням свободы частицы. Учитываем все степени свободы

$$\overline{\varepsilon_{pot}} = \sum_{j=1}^{\beta} \overline{\varepsilon_{pot,j}} = \beta \overline{\varepsilon_{pot,j}},$$

$$\overline{\varepsilon_{kin}} = \sum_{i=1}^{\alpha} \overline{\varepsilon_{kin,i}} = \alpha \overline{\varepsilon_{kin,i}}.$$

В результате *средние значения потенциальной, кинетической и полной энергий частицы пропорциональны температуре*

$$\overline{\varepsilon_{pot}} = \frac{\beta}{t} kT,$$

$$\overline{\varepsilon_{kin}} = \frac{\alpha}{s} kT,$$

$$\overline{\varepsilon} = \left(\frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{t} \right) kT. \quad (2.107)$$

Рассмотрим другой частный случай теоремы.

Газ в ограниченном объеме. Если координата ограничена конечным интервалом $0 \leq q_j \leq q_{j,1}$, то потенциальная составляющая статистического интеграла частицы (2.105) для оси j равна

$$P_j = \int_0^{q_{j,1}} e^{-b_j q_j^t / kT} dq_j.$$

Результат $\overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT / t$ из (2.107) не применим, выражение $\overline{\varepsilon_{kin,i}} = kT / s$ можно использовать, если $-\infty < p_i < \infty$.

Найдем среднюю потенциальную энергию частицы для газа в сосуде размером A по оси j , вдоль которой действует однородное потенциальное поле

$$\varepsilon_{pot,j} = b x,$$

например, электрическое или гравитационное. Верхний предел интеграла $q_{j,1} = A > 0$, тогда

$$P_j = \int_0^A e^{-bx/kT} dx = \frac{kT}{b} (1 - e^{-bA/kT}).$$

Из (2.106)

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j$$

находим среднюю потенциальную энергию частицы при температуре T

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b\bar{x} = kT - \frac{bA}{e^{bA/kT} - 1}. \quad (2.108)$$

Тепловое движение разбрасывает частицы газа равномерно по всему объему сосуда. Этому противодействует внешнее поле, действующее на частицу с силой

$$f_x = -\frac{d\varepsilon_{pot,j}}{dx} = -b,$$

направленной при $b > 0$ в сторону уменьшения координаты x .

При низкой температуре силовое действие преобладает над тепловой энергией $bA \gg kT$, тогда из (2.108) получаем

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b\bar{x} = kT \ll bA. \quad (2.109)$$

Следовательно, $\bar{x} \ll A$, частицы под действием силы оказываются около стенки сосуда при $x=0$. Стенку при $x=A$ можно считать расположенной на бесконечности и результат (2.109) совпадает с (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{pot}} = \frac{\beta}{t} kT$$

при $\beta = t = 1$.

С увеличением температуры тепловое движение растет и средняя координата увеличивается. При высокой температуре $bA/kT \equiv \varepsilon \ll 1$ используем разложение

$$e^\varepsilon \cong 1 + \varepsilon + \varepsilon^2/2,$$

и из (2.108)

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b\bar{x} = kT - \frac{bA}{e^{bA/kT} - 1}$$

находим

$$b\bar{x} = bA/2 \ll kT, \quad (2.110)$$

тогда

$$\bar{x} = A/2.$$

При $kT \gg bA$ тепловое движение преобладает над силовым полем и разбрасывает частицы с равной вероятностью по всему объему, среднее положение частицы совпадает с серединой сосуда.

ПРИМЕРЫ

1. Средняя кинетическая энергия свободной частицы при температуре T .

Частица трехмерного газа при температуре T движется поступательно вдоль оси $i = x, y, z$. Составляющая кинетической энергии

$$\varepsilon_{\text{кин},i} = \frac{1}{2m} p_i^2, \quad -\infty < p_i < \infty.$$

Сравниваем с (2.103)

$$\varepsilon_{\text{кин},i} = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s,$$

находим

$$\alpha = 1, \quad s = 2, \quad a_i = \frac{1}{2m}.$$

Из (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{\alpha}{s} kT$$

получаем

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин},i}} = \frac{1}{2} kT. \quad (\text{П.4.1})$$

Для классического равновесного газа при температуре T на каждую поступательную степень свободы частицы приходится тепловая кинетическая энергия

$$\frac{1}{2} kT.$$

2. Средняя энергия линейного гармонического осциллятора при температуре T .

Гамильтониан

$$H_1(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad -\infty < x, p < \infty,$$

сравниваем с (2.108)

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j |q_j|^t,$$

получаем

$$\alpha = \beta = 1, \quad s = t = 2.$$

Из (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{\beta}{t} kT, \quad \overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{\alpha}{s} kT, \quad \bar{\varepsilon} = \left(\frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{t} \right) kT$$

находим

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{1}{2} kT,$$

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{1}{2} kT,$$

$$\bar{\varepsilon} = kT. \quad (\text{П.4.1a})$$

На линейное гармоническое колебание при температуре T приходится тепловая энергия kT , которая складывается из кинетической и потенциальной энергий.

Молярная теплоемкость трехмерного, двухмерного и одномерного простого тела при температуре T .

Простое вещество состоит из атомов одного химического элемента. Кристаллическая трехмерная решетка удерживает атом в узле потенциальным полем. Узел является трехмерным гармоническим осциллятором с гамильтонианом

$$H_1 = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{p_z^2}{2m_z} + ax^2 + by^2 + cz^2.$$

Сравниваем с гамильтонианом (2.103) из теоремы о распределении энергии

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^t,$$

находим параметры

$$\alpha = \beta = 3, \quad s = t = 2.$$

Из (2.107) получаем среднюю тепловую энергию атома

$$\bar{\varepsilon} = \left(\frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{t} \right) kT = 3kT.$$

Число узлов в моле кристалла равно числу Авогадро N_A . Внутренняя энергия моля

$$U_M = \bar{\varepsilon} N_A = 3kN_A T = 3RT ,$$

где $R = kN_A$ – универсальная газовая постоянная. Молярная теплоемкость

$$(C_V)_M = \frac{dU_M}{dT} = 3R. \quad (\text{П.4.2})$$

Простые твердые тела обладают одинаковой, не зависящей от температуры молярной теплоемкостью – закон Дюлонга и Пти (1819 г.). Закон не применим при низкой температуре и для объектов, где существенны квантовые явления.



Пьер Дюлонг
(1785–1838)



Алексиз Пти
(1791–1820)

Пленка атомарной толщины образует двухмерную кристаллическую решетку, тогда

$$\alpha = \beta = 2, \quad s = t = 2, \quad \bar{\varepsilon} = 2kT.$$

Закон Дюлонга и Пти получает вид

$$(C_V)_M = 2R.$$

Проволока атомарной толщины образует одномерную кристаллическую решетку, тогда

$$\alpha = \beta = 1, \quad s = t = 2, \quad \bar{\varepsilon} = kT.$$

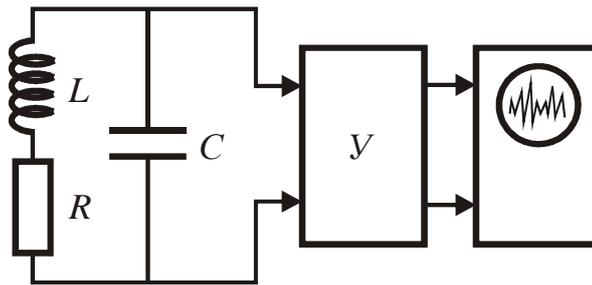
Молярная теплоемкость

$$(C_V)_M = R.$$

Тепловая флуктуация разности потенциалов на резисторе.

Колебательный контур содержит резистор R , от лат. *resisto* – «сопротивляться». Внешний сигнал вызывает в контуре колебания. Напряжение с конденсатора C подается на усилитель сигналов U и далее на регистратор в виде осциллографа, как показано на рисунке. Усилитель имеет обратную связь и пропускает колебания с напряжением, превышающим некоторое пороговое значение. Оно является минимальным сигналом, который регистрирует устройство. Для устранения зашумленности полезного сигнала пороговое значение должно

превышать величину флуктуации напряжения, вызванную тепловым движением зарядов в резисторе. Найдем эту величину.



Колебательный контур LCR с усилителем U

Хаотическое движение электронов в резисторе R создает кратковременный ток, конденсатор заряжается, в контуре возникают колебания. Из определения емкости

$$C \equiv \frac{Q}{U}$$

получаем связь между среднеквадратичными значениями заряда и напряжения

$$\overline{Q^2} = C^2 \overline{U^2}.$$

Электромеханическая аналогия рассматривает заряд конденсатора как одномерный импульс, напряжение на конденсаторе – как скорость, емкость – как массу. Тогда энергия заряженного конденсатора является кинетической энергией

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{Q^2}{2C}, \quad -\infty < Q < \infty.$$

Сравниваем с кинетической энергией, входящей в гамильтониан (2.103) теоремы

$$\sum_{i=1}^{\alpha} \varepsilon_{\text{кин},i} = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s,$$

находим

$$\alpha = 1, \quad s = 2, \quad a_i = 1/2C.$$

Из теоремы (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{\alpha}{s} kT$$

получаем среднюю тепловую энергию колебательного контура

$$\overline{\frac{Q^2}{2C}} = \frac{1}{2} kT.$$

Находим среднее квадратичное напряжение на конденсаторе

$$\overline{U^2} = \frac{Q^2}{C^2} = \frac{kT}{C}$$

и флуктуацию напряжения

$$\delta U \equiv \sqrt{\overline{U^2} - \bar{U}^2} = \sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{\frac{kT}{C}}.$$

Чем выше температура и меньше емкость колебательного контура, тем больше флуктуация напряжения на конденсаторе.

Параметры колебательного контура L, R, C выражаем через ширину частотной полосы пропускания сигнала $\Delta\nu$ и реактивное сопротивление X контура

$$\Delta\nu = \frac{R}{2\pi L},$$

$$X = \frac{L}{RC} = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \frac{1}{C}.$$

Мощность, передаваемая от контура к усилителю, достигает максимума при **согласованной нагрузке**, когда входное сопротивление потребителя, то есть усилителя R_1 , равняется сопротивлению источника X . Получаем

$$\frac{1}{C} = 2\pi\Delta\nu R_1,$$

тогда

$$\overline{U^2} = \frac{kT}{C} = 2\pi\Delta\nu R_1 kT$$

и флуктуация напряжения

$$\delta U = \sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{2\pi kT R_1 \Delta\nu}. \quad (\text{П.4.3})$$

Для приемника с полосой пропускания $\Delta\nu = 10$ кГц, с входным сопротивлением $R_0 = 10$ кОм и температурой $T = 290$ К получаем флуктуацию напряжения на входе усилителя $\delta U = 1,6$ мкВ, что ограничивает его предельную чувствительность. **Для повышения чувствительности приемника необходимо снизить температуру резистора.**

Тепловые флуктуации напряжения на резисторе обнаружил экспериментально Джонсон в 1927 г. Он подключил резистор к входу усилителя, на выходе возникла флуктуация разности потенциалов.

Джонсон наблюдал, что в диапазоне акустических частот $\nu = (10^2 - 10^4)$ Гц дисперсия разности потенциалов теплового шума пропорциональна сопротивлению и температуре резистора

$$D_U \sim RT.$$

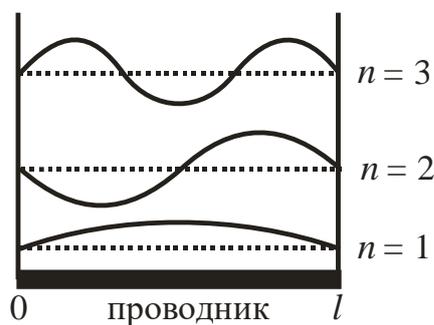
Результат согласуется с (П.4.3).



Джон Берtrand Джонсон
(1887–1970)

Флуктуационная ЭДС активного сопротивления.

Рассмотрим механизм возникновения электрических флуктуаций в проводнике длиной l с электронным типом электропроводности. Хаотические тепловые движения электронного газа разлагаем в ряд Фурье. Коллективные перемещения электронов вдоль проводника рассматриваем как стоячие волны смещений газа от равномерного распределения со всеми возможными длинами волн. На концах проводника электроны не выходят за его пределы и возникают узлы смещений. В результате продольные смещения газа имеют дискретный спектр и являются суммой стоячих волн $n = 1, 2, 3, \dots$, показанных на рисунке.



Стоячие волны смещений газа
в проводнике

Смещения электронов создают разность потенциалов на концах проводника. Найдем флуктуацию напряжения, рассматривая волны как

линейные гармонические осцилляторы и учитывая, что при температуре T средняя тепловая энергия осциллятора равна kT .

Ищем число волн в интервале частот $d\nu$. Узлы на концах проводника означают, что на длине проводника l укладывается целое число полуволн $n = 1, 2, \dots$, тогда

$$n \frac{\lambda}{2} = l, \quad n = \frac{2l}{\lambda},$$

где λ – длина волны; n – число независимых волн в проводнике. С учетом двух проекций спина электрона получаем число волн в интервале частот $(0, \nu)$

$$N = 2n = 2 \frac{2l}{\lambda} = \frac{4l}{V} \nu,$$

где $\lambda = V / \nu$; V – скорость волны. Дифференцируем равенство и находим число волн в интервале частот $d\nu$

$$dN = \frac{4l}{V} d\nu.$$

Каждая волна является линейным гармоническим осциллятором с тепловой энергией kT , тогда энергия dN волн

$$dE = kT dN = \frac{4lkT}{V} d\nu.$$

Время распространения волны по проводнику $\tau = l/V$, тепловая мощность перемещения электронов

$$dP = \frac{dE}{\tau} = 4kT d\nu$$

связана с ЭДС законом Джоуля–Ленца

$$dP = \frac{1}{R} \overline{\varepsilon_{\nu}^2} d\nu.$$

Для среднего квадрата фурье-компоненты флуктуационной ЭДС на частоте ν получаем **формулу Найквиста**

$$\overline{\varepsilon_{\nu}^2} = 4kTR. \quad (\text{П.4.4})$$

Результат установил в 1928 г. Найквист – один из создателей теории информации.



Гарри Найквист (1889–1976)

При $T \sim 300\text{К}$ ЭДС слабо зависит от частоты и в спектре флуктуаций присутствуют все частоты – флуктуации имеют «белый спектр». Из (П.4.4) находим флуктуацию напряжения на концах проводника

$$\delta U = \sqrt{\varepsilon_v^2 \Delta\nu} = \sqrt{4kTR \Delta\nu}, \quad (\text{П.4.5})$$

где $\Delta\nu$ – полоса частот, регистрируемая измерителем сигналов. Полученное выражение близко к результату (П.4.3)

$$\delta U = \sqrt{2\pi kT R_1 \Delta\nu}$$

из предыдущего примера с колебательным контуром. Формулы (П.4.3) и (П.4.5) применимы, если не существенны квантовые эффекты, то есть при относительно высокой температуре

$$kT > h\nu,$$

где ν – максимальная частота в полосе $\Delta\nu$. При $T \sim 300\text{К}$ получаем $\nu < 10^{13}\text{Гц}$. Из (П.4.5) следует, что *устройство, имеющее в своей электрической цепи диссипативный элемент – активное сопротивление, является источником теплового электрического шума. Система с чисто реактивными элементами не шумит.*

Полученные результаты являются следствием *флуктуационно-диссипационной теоремы*, которая утверждает в частности, что *если есть диссипация энергии, то существует и флуктуация энергии.*

Средняя потенциальная энергия осциллятора

Гармонически колеблющаяся частица имеет потенциальную энергию, описываемую в общем случае полиномом второго порядка

$$u(x) = ax^2 + bx + c, \quad (\text{П.4.11})$$

где $a > 0$; $-\infty < x < \infty$ – смещение из положения равновесия. Тепловое движение вызывает смещения частицы и увеличивает ее потенциальную энергию. Найдем среднюю потенциальную энергию при температуре T .

Вычисляем потенциальную составляющую статистического интеграла (2.105)

$$P \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u(x)/kT} dx = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ax^2+bx+c)/kT} dx = \sqrt{\frac{\pi kT}{a}} \exp\left[\frac{1}{kT}\left(\frac{b^2}{4a} - c\right)\right],$$

где использовано

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-rx^2-sx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{r}} \exp\left(\frac{s^2}{4r}\right).$$

Получаем

$$\ln P = \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{kT} \left(\frac{b^2}{4a} - c\right) + \ln \sqrt{\frac{\pi k}{a}}.$$

Для средней потенциальной энергии (2.106)

$$\overline{\varepsilon_{i\hat{1}\hat{0}}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln P$$

находим

$$\overline{\varepsilon_{i\hat{1}\hat{0}}} = \frac{1}{2} kT + c - \frac{b^2}{4a}. \quad (\text{П.4.12})$$

При $b = -2\sqrt{ac}$ потенциальная энергия получает сдвиг аргумента

$$u(x) = a(x - x_0)^2, \quad x_0 = \sqrt{c/a}. \quad (\text{П.4.13})$$

Положение равновесия частицы находится в точке x_0 . Из (П.4.12) находим

$$\overline{\varepsilon_{i\hat{1}\hat{0}}} = kT/2. \quad (\text{П.4.14})$$

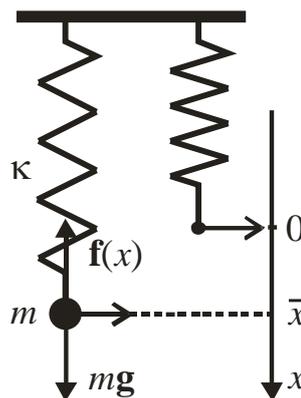
Результат совпадает с (П.4.1a), который соответствует $x_0 = 0$. Следовательно, *смещение положения равновесия колеблющейся частицы под действием постоянной силы не изменяет ее среднюю тепловую потенциальную энергию.*

Неустраняемая погрешность пружинных весов.

Требуется найти гравитационную массу тела m и неустранимую погрешность измерения массы. Используются весы, работающие на основе упругой силы с коэффициентом жесткости κ при температуре T .

Для измерения массы тело подвешивается к пружине в однородном поле тяжести с ускорением свободного падения g , как показано на рисунке. Пружина растягивается на величину \bar{x} . Если тело неподвижно, то сила тяжести mg и упругая сила $f(x) = \kappa x$ уравновешены

$$\kappa \bar{x} = mg.$$



Весы на основе упругой силы

Измеряя растяжение пружины \bar{x} , получаем гравитационную массу тела

$$m = \frac{\kappa}{g} \bar{x} = \frac{1}{C} \bar{x},$$

где **чувствительность весов как отношение изменения сигнала на выходе к изменению сигнала на входе**

$$C \equiv \frac{\delta x}{\delta m} = \frac{g}{\kappa}.$$

Чем меньше коэффициент жесткости, тем выше чувствительность весов и тем сильнее реагирует система на возмущение.

Хаотические тепловые движения молекул пружины, тела и окружающего воздуха приводят к микроколебаниям указателя весов около среднего значения \bar{x} . Невозможно снять показания прибора с точностью, меньшей средней амплитуды хаотических колебаний указателя, равной флуктуации

$$\delta x = \sqrt{x^2 - \bar{x}^2},$$

где $\bar{x} = mg / \kappa$.

Найдем $\overline{x^2}$, используя теорему о распределении энергии по степеням свободы. Система одномерная, на тело действует результирующая сила с проекцией

$$F_x = mg - \kappa x,$$

тогда потенциальная энергия

$$u(x) = -\int_0^x F_x dx = -\int_0^x (mg - \kappa x) dx = \frac{1}{2} \kappa x^2 - mg x, \quad -\infty < x < \infty.$$

Сравнение с (П.4.11)

$$u(x) = ax^2 + bx + c$$

дает

$$a = \kappa / 2, \quad b = -mg, \quad c = 0.$$

Из (П.4.12)

$$\overline{\varepsilon_{i \hat{i} \delta}} = \frac{1}{2} kT + c - \frac{b^2}{4a}$$

получаем

$$\overline{u(x)} = \frac{1}{2} \kappa \overline{x^2} - mg \bar{x} = \frac{1}{2} kT - \frac{(mg)^2}{2\kappa} = \frac{1}{2} kT - \frac{1}{2} \kappa \bar{x}^2.$$

В последнем равенстве использовано $mg = \kappa \bar{x}$. Сравниваем второе и последнее выражения равенства после умножения на 2

$$\kappa \overline{x^2} - 2mg \bar{x} = kT - \kappa \bar{x}^2.$$

С учетом $mg = \kappa \bar{x}$ находим

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{\kappa} + \bar{x}^2, \quad (\delta x)^2 = \frac{kT}{\kappa}.$$

В результате минимальная абсолютная погрешность измерения массы

$$\delta m = \frac{\kappa}{g} \delta x = \frac{\sqrt{\kappa kT}}{g} = \sqrt{\frac{kT}{gC}}.$$

Погрешность измерения уменьшается при понижении температуры и увеличении чувствительности весов. Используя частоту свободных колебаний системы $\omega = \sqrt{\kappa/m}$, находим **относительную погрешность измерения**

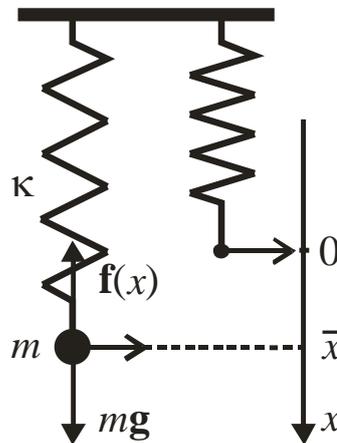
$$\frac{\delta m}{m} = \frac{\omega}{g} \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

При $\omega = 2\pi \cdot 10 \text{ \AA} \ddot{\text{o}}$, $T = 290 \text{ \AA} \hat{\text{e}}$, $m = 10^{-3} \text{ \AA} \tilde{\text{a}}$, получаем $\delta m / m \approx 10^{-4}$.

Неустраняемая погрешность пружинных весов (упрощенное описание)

Макрохарактеристика равновесной системы постоянна только в среднем. Ее микрофлуктуация вызвана хаотическими тепловыми движениями микрочастиц.

Измерительное устройство является системой, характеристики которой испытывают тепловые колебания. Невозможно измерить физическую величину с точностью, меньшей средней амплитуды хаотических колебаний указателя прибора. Оценим неустраняемую погрешность весов, работающих на основе упругой силы, используя теорему о распределении энергии по степеням свободы.



Тело искомой массы подвешено на пружине с коэффициентом жесткости k в однородном поле тяжести с ускорением свободного падения g . Если тело неподвижно и не ускоряется, то упругая сила, вызванная растяжением пружины на расстояние x по **закону Гука** равна

$$f(x) = kx,$$

и сила тяжести mg уравновешены

$$k\bar{x} = gm.$$

Измерив среднее растяжение пружины \bar{x} , получаем гравитационную массу тела

$$m = \frac{k\bar{x}}{g}.$$

Хаотические тепловые движения молекул пружины и окружающего воздуха приводят к микроколебаниям указателя весов с амплитудой δx и

создают погрешность измерения массы δm . Берем дифференциал условия равновесия сил

$$\kappa \delta x = g \delta m$$

и находим **абсолютную погрешность измерения массы**

$$\delta m = \frac{\kappa}{g} \delta x,$$

где δx – флуктуация положения стрелки весов.

Для получения δx используем теорему – **смещение положения равновесия колеблющейся частицы под действием постоянной силы не изменяет ее среднюю потенциальную энергию при температуре T** . Тогда считаем $\bar{x} = 0$ и получаем флуктуацию

$$\delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = \sqrt{\overline{x^2}}.$$

Ищем $\overline{x^2}$ из теоремы о распределении тепловой энергии. Потенциальную энергию упругой силы

$$U(x) = \kappa x^2 / 2, \quad -\infty < x < \infty$$

сравниваем с (2.103)

$$\overline{\varepsilon_{i \hat{\alpha}}} = \sum_{j=1}^{\beta} b_j |q_j|^t,$$

находим

$$\beta = 1, \quad t = 2.$$

Из теоремы (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{\beta}{t} kT$$

получаем среднюю потенциальную энергию, связанную с одномерным тепловым хаотическим движением весов

$$\overline{U(x)} = \frac{1}{2} \kappa \overline{x^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Находим

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{\kappa},$$

получаем флуктуацию указателя весов

$$\delta x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{kT}{\kappa}}$$

и неустранимую погрешностью измерения массы

$$\delta m = \frac{\kappa}{g} \sqrt{\frac{kT}{\kappa}} = \frac{\sqrt{\kappa kT}}{g}.$$

Для уменьшения погрешности весов необходимо уменьшать температуру и жесткость пружины.

Результат применим для любых аналоговых измерительных устройств, использующих упругую силу – вольтметров, амперметров, гальванометров и других приборов.

Центрифуга

Центрифуга – это быстро вращающийся цилиндрический сосуд, наполненный газом или жидкостью. Содержимое имеет несколько фракций, отличающихся плотностью. Под действием центробежной силы фракция с большей плотностью концентрируется ближе к стенке цилиндра, фракция с меньшей плотностью вытесняется в область около оси вращения. Центрифуга используется в ядерной физике для разделения изотопов, переведенных в газообразную форму, в биологии и медицине применяется для разделения жидких фракций, различающихся по плотности.

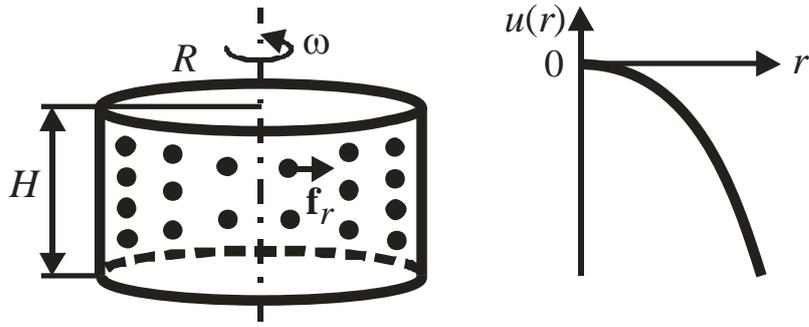
Рассмотрим газ в центрифуге радиусом R , вращающейся с частотой ω . В системе отсчета, связанной с сосудом, на частицу газа действует **центробежная сила инерции**, направленная от оси вращения. Частица массой m , находящаяся на расстоянии r от оси вращения, имеет потенциальную энергию

$$u(r) = -ar^2, \quad a = \frac{m\omega^2}{2},$$

на нее действует центробежная сила

$$f_r = -\frac{\partial u}{\partial r} = m\omega^2 r,$$

направленная от оси вращения. Перемещению частиц от оси вращения противостоит тепловое движение, разбрасывающее частицы по всему объему сосуда. Найдем среднее расстояние частицы от оси вращения.



Газ в центрифуге и график потенциальной энергии частицы

Вычисляем потенциальную составляющую статистического интеграла (2.105) в полярных координатах

$$P \equiv \int e^{-u/kT} dS = 2\pi \int_0^R e^{ar^2/kT} r dr = \frac{\pi kT}{a} (e^\varepsilon - 1),$$

где использовано:

$$dS = 2\pi r dr \text{ — элемент площади;}$$

$$\varepsilon \equiv \frac{aR^2}{kT} \text{ — относительная энергия частицы у края центрифуги;}$$

$$\int_0^R e^{px^2} x dx = \frac{1}{2} \int_0^{R^2} e^{py} dy = \frac{1}{2p} (e^{pR^2} - 1).$$

Тогда

$$\ln P = \ln(kT) + \ln(e^\varepsilon - 1) + \ln c.$$

Используем (2.106)

$$\overline{\varepsilon_{i\hat{i}\hat{o}}} = (kT)^2 \frac{\partial}{\partial(kT)} \ln P,$$

получаем

$$\overline{\varepsilon_{i\hat{i}\hat{o}}} = kT \left(1 + \frac{\varepsilon e^\varepsilon}{1 - e^\varepsilon} \right).$$

В рамках классической статистической физики температура достаточно высока, тогда $\varepsilon \equiv aR^2 / kT \ll 1$. Разлагаем в степенной ряд и удерживаем первые 4 слагаемые

$$e^\varepsilon \cong 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{6}.$$

Находим

$$\overline{\varepsilon_{i\hat{1}\hat{0}}} = -a\overline{r^2} \cong -\frac{aR^2}{2} \left(1 + \frac{aR^2}{6kT} \right),$$

$$\overline{r^2} \cong \frac{R^2}{2} \left(1 + \frac{aR^2}{6kT} \right). \quad (\text{П.4.16})$$

Центробежная сила инерции стремится переместить частицы к краю центрифуги. Этому противостоит тепловое движение, разбрасывающее частицы равномерно по всему объему. С увеличением температуры часть частиц оказывается ближе к оси вращения, поэтому с увеличением температуры $\overline{r^2}$ уменьшается.

ВОПРОСЫ КОЛЛОКВИУМА

1. **Фазовое пространство** для идеального газа. Микросостояние и макросостояние. Фазовый ансамбль. Число степеней свободы. Число микросостояний. Плотность микросостояний фазового ансамбля. Теорема Лиувилля.
2. **Каноническое распределение.** Условие применимости. Статистический интеграл. Свободная энергия. Применение к идеальному газу. Статистический интеграл поступательного движения частицы.
3. **Распределение энергии частицы по степеням свободы** для гамильтониана со степенными зависимостями. Неустраняемая погрешность измерительного прибора с упругой силой.
4. **Распределение Максвелла** по модулю скорости и по энергии для концентрации частиц газа при температуре T . Наиболее вероятные и средние значения.
5. **Распределение Больцмана** по координате для числа частиц газа при температуре T во внешнем поле с потенциальной энергией $u(\mathbf{r})$. Формула Больцмана для концентрации частиц в однородном поле тяжести.
6. **Термодинамические потенциалы.** Внутренняя энергия. Химический и электрохимический потенциалы. Условия равновесия системы. Химический потенциал и статистический интеграл. Зависимости химического потенциала.