

Статистическая термодинамика.

Е. стр.175-177, стр.187-193.

Необходимо связать понятия феноменологической термодинамики с атомно-молекулярными теориями.

В узком смысле - задача состоит в том, чтобы выразить термодинамические величины через молекулярные параметры.

*Макросостояние системы* - характеризуется термодинамическими параметрами: температурой, давлением, объемом. Макросостоянию соответствуют внутренняя энергия, энтропия, энергия Гиббса и т.д.

Чтобы задать *микросостояние системы* нужно точно охарактеризовать мгновенное состояние каждой из частиц, входящих в систему (импульсы, координаты каждой частицы).

Одному макросостоянию может соответствовать множество микросостояний. Обозначим количество микросостояний данного макросостояния буквой  $W$ .

$W$  - *термодинамическая вероятность состояния*. В отличие от обычной вероятности, термодинамическая вероятность не нормирована, т.е.  $W \geq 1$ .

Качественная связь между энтропией и количеством микросостояний системы.

Увеличение количества микросостояний – это увеличение хаоса. Интуитивно ясно, что хаос растет при равновесном плавлении, испарении и сублимации. Газообразное состояние более хаотично и т.п. Мы знаем, что энтропии плавления и испарения, рассчитанные по формулам феноменологической термодинамики – величины положительные. Итак, увеличение хаоса – это, как правило, увеличение числа микросостояний и увеличение энтропии.

Энтропия как функция  $W$ . Какой вид имеет функциональная зависимость  $S = f(W)$ ?

Пусть наша система состоит из двух слабосвязанных частей (например, кусок железа и над ним - газ неон). Энтропия системы в целом будет суммой энтропий двух частей. Термодинамическая вероятность системы в целом будет равна произведению термодинамических вероятностей подсистем, поскольку любое микросостояние железа может соединиться с любым из микросостояний неона. Итак:

$$S = f(W),$$

$$S_{Ne} + S_{Fe} = f(W_{Fe}) + f(W_{Ne}) = f(W_{Ne} \times W_{Fe}) = S_{Fe+Ne} \quad (1)$$

Соотношение (1) будет выполнено, если функция  $f$  - логарифм. Поэтому

$$S = f(W) = k \ln W \quad (2)$$

$$k = \frac{R}{N_A} - \text{множитель, имеющий размерность энтропии.}$$

Уравнение (2) определяет величину, которую можно назвать *статистическим аналогом энтропии*. Выбор  $k$  в качестве множителя должен обеспечить совпадение статистического аналога с *феноменологической энтропией*, определенной в лекции 4.

Рассмотрим систему при постоянных энергии, числе частиц (раньше мы говорили “числе молей”) и постоянном объеме. Система не достигла равновесия, но она движется к нему. В момент равновесия энтропия должна достигнуть максимума. Равновесному состоянию должно соответствовать максимальное число микросостояний. Для подсчета количества микросостояний необходима модель системы.

Метод ячеек Больцмана.

**Е. стр. 193-200**

В системе из  $N$  частиц задана полная энергия  $U$  и объем  $V$ .

У системы есть  $r$  уровней энергии, на которых могут располагаться частицы. Значения энергии частиц на уровнях,  $\varepsilon_i$ , заданы. Энергия системы,  $U$ , складывается из энергий отдельных частиц:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots n_r$$

$$E = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots n_r \varepsilon_r \quad (3)$$

$$V = \text{const}$$

Макросостояние задается указанием количества частиц на каждом из уровней энергии. Микросостояние задается указанием номеров частиц, находящихся на каждом уровне. В методе Больцмана частицы *различимы*, и каждой можно присвоить номер. Посчитаем число микросостояний для системы из трех частиц, находящихся на трех уровнях энергии,

$$E = 6, \varepsilon_1 = 1, \varepsilon_2 = 2, \varepsilon_3 = 4. \text{ Рассмотрим макросостояния } 1$$

$$(n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 1) \text{ и } 2 (n_1 = 0, n_2 = 3, n_3 = 0) \text{ (см. рис. 1)}$$

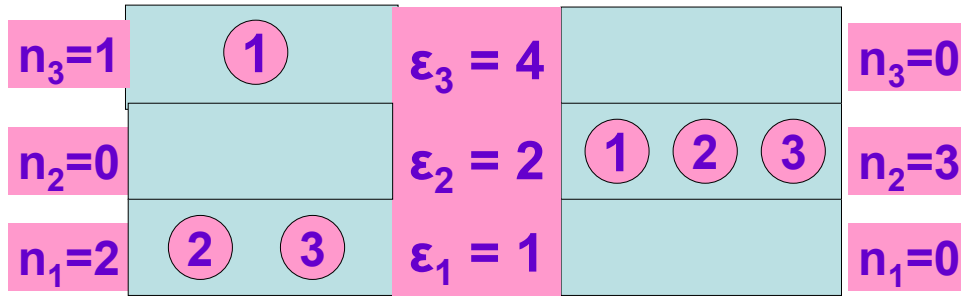
Количество микросостояний (термодинамическую вероятность макросостояния) можно подсчитать по формуле:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3!}, \quad W(1) = 3, \quad W(2) = 1 \quad (4)$$

У первого макросостояния - три микросостояния, у второго - одно.

Общая формула для подсчета количества микросостояний ( $N$  частиц,  $r$  уровней)

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_r!}$$



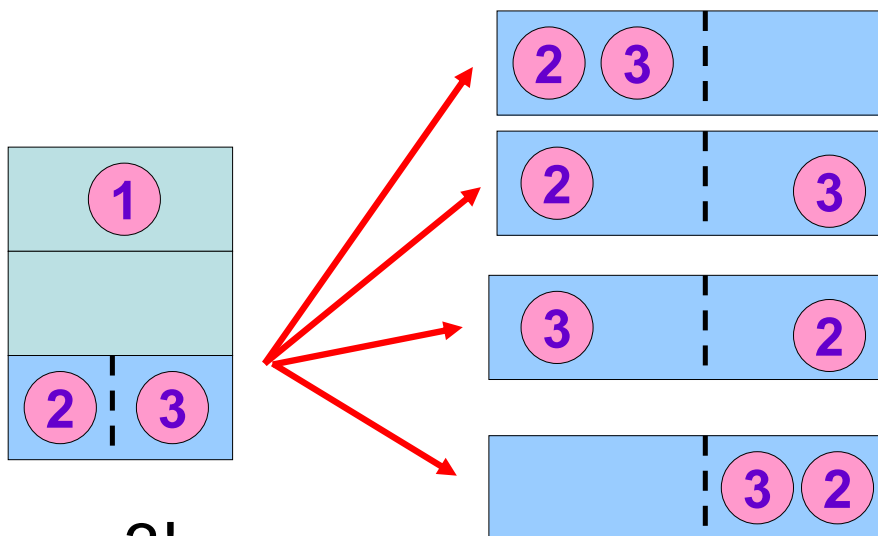
$$W = \frac{3!}{1!0!2!} = 3 \quad W = \frac{3!}{0!3!0!} = 1$$

Рис. 1. Подсчет числа микросостояний в методе ячеек Больцмана.

#### Учет вырожденности.

*Вырожденность уровня (число!)* – это количество уровней с одинаковой энергией. Пусть в нашем примере вырожденность уровня 1 равна 2. Уровень 1 как бы разбивается на два отделения с одинаковой энергией  $\varepsilon_1$ . Тогда каждое из прежних микросостояний макросостояния 1 разобьется на 4 (см. рис.2) :

$$z^{n_1} = 4 \quad (z - \text{вырожденность, } n_1 - \text{число частиц на уровне}).$$



$$W = \frac{3!}{1!0!2!} \times 2^2 = 12$$

Рис.2. Подсчет числа микросостояний с учетом вырожденности.

Общая формула для  $W$  :

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!} \times \prod_{i=1}^r z_i^{n_i} \quad (5)$$

$$\ln W = \ln(N!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) \dots - \ln(n_r!) + \sum_{i=1}^r n_i \ln z_i \quad (6)$$

Найдем максимум  $W$  при изменении величин  $n_i$  и выполнении условий (3). Энергетическая структура системы задана. Меняется количество частиц на уровнях. Максимум  $W$  (состояние с максимальным количеством микросостояний) должен соответствовать максимуму энтропии, т.е. равновесному состоянию системы. Используем формулу Стирлинга (она справедлива для больших  $N$ ):

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \ln W = & N \ln N - N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2 \dots - n_r \ln n_r + \\ & + \sum_{i=1}^r n_i + \sum_{i=1}^r n_i \ln z_i \end{aligned} \quad (8)$$

Найдем максимум  $\ln W$ , считая переменными числа частиц на уровнях  $n_i$

$$d \ln W = 0$$

$$\begin{aligned} d \ln W = & - (\ln n_1 + 1) dn_1 - \dots - (\ln n_r + 1) dn_r + \sum_{i=1}^r \ln z_i dn_i = \\ & - (\ln n_1 + 1 - \ln z_1) dn_1 - \dots - (\ln n_r + 1 - \ln z_r) dn_r = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Поскольку  $\sum_{i=1}^r dn_i = dN = 0$ , единицы в скобках исчезают.

Получаем

$$-(\ln n_1 - \ln z_1) dn_1 - \dots - (\ln n_r - \ln z_r) dn_r = 0 \quad (10)$$

Необходимо найти набор  $n_i$ , удовлетворяющих соотношению (10) и дополнительным условиям (3). В дифференциальной форме условия (3) имеют вид

$$\sum_{i=1}^r dn_i = 0 \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^r \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (12)$$

Находим *условный экстремум*  $\ln W$  *методом Лагранжа*. Умножим уравнение (10) на (-1), условие (11) - на константу ( $\alpha$ ), а условие (12) - на ( $\beta$ ) и сложим (10), (11) и (12):

$$\begin{aligned} & (\ln n_1 + \alpha + \beta\varepsilon_1 - \ln z_1) dn_1 + (\ln n_2 + \alpha + \beta\varepsilon_2 - \ln z_2) dn_2 + \\ & \dots (\ln n_r + \alpha + \beta\varepsilon_r - \ln z_r) dn_r = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Предположим, что экстремум достигнут, и значения переменных  $n_1, n_2$  в первых двух скобках ему соответствуют.

Подберем константы  $\alpha$  и  $\beta$  таким образом, что бы первые две скобки обратились в ноль. Это всегда можно сделать, поскольку констант – две, и скобок (уравнений) - тоже две. Остальные скобки *обязаны* равняться нулю, поскольку остальные  $n_i$  – независимые переменные.

Теперь дополнительные условия (3) учтены,  $(r-2)$  переменные можно рассматривать, как независимые и для равенства левой части нулю необходимо равенство нулю каждой из  $(r-2)$  скобок

$$(\ln n_i + \alpha + \beta\varepsilon_i - \ln z_i) = 0 \quad n_i = z_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} \text{ для любого } i.$$

Просуммируем  $n_i$ :

$$\sum_{i=1}^r n_i = N = \sum_{i=1}^r z_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} = e^{-\alpha} \sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (14)$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta\varepsilon_i}} = \frac{N}{Q}; \quad Q = \sum_{i=1}^r z_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (15)$$

$$n_i = \frac{N}{Q} z_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (16)$$

Величина  $Q$  называется *суммой по состояниям* для отдельной частицы или *молекулярной суммой по состояниям*. Суммирование ведется по всем уровням, доступным нашей

частице. В показателе степени у экспонент – энергии уровней,  $\varepsilon_i$ . Величину

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{z_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{Q} \quad (17)$$

или

$$\rho_i = \frac{n_i}{N} = \frac{z_i}{N} \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}} \quad (18)$$

назовем *вероятностью* нахождения частицы на уровне  $i$ . На этом мы заканчиваем рассмотрение метода ячеек Больцмана. Заметим, однако, что путь для расчета термодинамической вероятности и энтропии открыт. Подставив выражения (16) для  $n_i$  в формулу (8) для  $\ln W$ , получим выражение, связывающее энтропию с суммой по состоянию:

$$S = k \ln W = -k \sum_i n_i \ln(e^{-\beta\varepsilon_i}) + kN \ln Q = k\beta E + kN \ln Q \quad (19)$$

В лекции 17 мы получим похожее выражение для энтропии, используя модель канонического ансамбля Гиббса (см. уравнение 24 лекции 17).

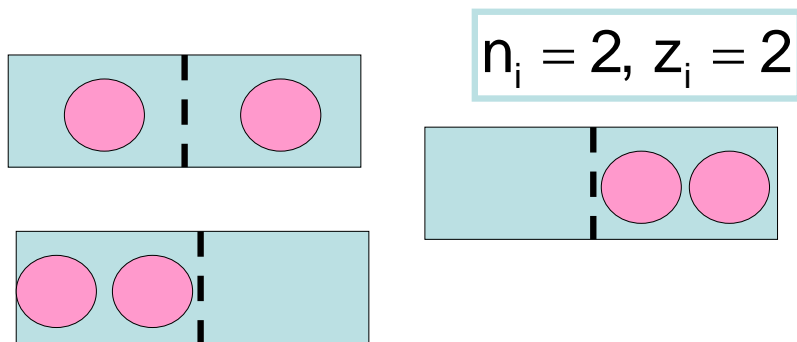
Модель Больцмана может быть применена только к идеальному газу (система невзаимодействующих частиц).

**Недостатки статистики Больцмана: различимость частиц, использование формулы Стирлинга, невозможность применения к системам со взаимодействующими частицами.**

#### Статистика Бозе-Эйнштейн.

В этой модели используется способ подсчета числа микросостояний, отличающийся от формулы (5). Учитываются законы квантовой физики.

Частицы неразличимы (устраняется недостаток статистики Больцмана). Обмен между уровнями не приводит к появлению новых микросостояний. Разные микросостояния возникают за счет вырожденности на одном уровне. Нужно разложить  $n_i$  частиц по  $z_i$  ящикам. Пример:  $n_i=2$ ,  $z_i=2$ .  $W_i=3$  (см. рисунок 3).



$$W_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!} = 3$$

Рис. 3. Подсчет числа микросостояний на одном уровне по Бозе-Эйнштейну.

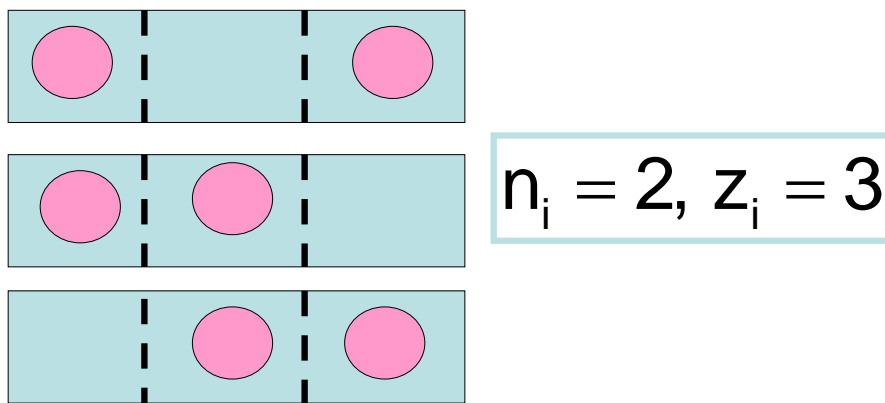
Число микросостояний системы  $W = \prod_i W_i$

#### Статистика Ферми-Дирак.

Ещё один вариант квантовой статистики.

Частицы неразличимы (устраняется недостаток статистики Больцмана). Разные микросостояния возникают за счет вырожденности. Нужно разложить  $n_i$  частиц по  $z_i$  ящикам. В каждом ящике может быть только 1 или 0 частиц (ограничение, накладываемое принципом Паули!).

Для решения задачи нужно выбрать  $n_i$  занятых ящиков из общего числа  $z_i$ . В нашем примере  $n_i = 2, z_i = 3$ , (см. Рис. 4):



$$W_i = \frac{z_i!}{n_i! (z_i - n_i)!} = 3, \quad z_i > n_i$$

Рис. 4. Подсчет числа микросостояний по Ферми-Дираку.

$$\text{Число микросостояний системы } W = \prod_i W_i$$

Для статистик Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака можно найти максимум  $\ln W$  (максимум энтропии системы при постоянных  $U, V, N$ ) и определить значения  $n_i$ , соответствующие состоянию равновесия. Метод нахождения максимума – такой же, как в случае статистики Больцмана (см. уравнения (7)-(18)).

Сравнение формул для  $n_i$  в статистиках

Больцмана:

$$n_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}} \quad (20)$$

Бозе:

$$n_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} \quad (21)$$

Ферми – Дирака

$$n_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (22)$$

При больших значениях экспоненты ( $e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \gg 1$ ) формулы (20)-(22) неразличимы.

Фазовое пространство.

Е. стр. 177-179, П. стр. 187-191.

Для статистического описания системы, Гиббс ввел понятие *фазового пространства*. *Фазовое гамма-пространство* ( $\Gamma$ ) - это воображаемое пространство огромной размерности. Координатами в нем служат пространственные координаты ( $q$ ) и импульсы ( $p$ ) всех частиц входящих в систему, по  $f$  пространственных координат и  $f$  импульсов на каждую частицу в системе. Если частица может двигаться только, как целое, то  $f = 3$ . Для многоатомных молекул, кроме того, возможны вращения, колебания и т.д., и  $f > 3$ .

Одна точка в фазовом пространстве описывается  $2fN$  координатами. Если нет *внутренних* степеней свободы, то необходимы  $6N$  координат.

Точка в фазовом пространстве - это микросостояние системы. Множество точек - макросостояние, оно должно описываться макропараметрами системы. Такое множество точек называется ансамблем. Ансамбль - это огромное число копий нашей системы.

Каждая копия соответствует одному микросостоянию данного макросостояния.

По-прежнему, равновесное макросостояние при заданных условиях имеет максимальное число микросостояний.

Фазовое пространство должно описывать поведение реальной системы во времени. С течением времени, система внутри ансамбля должна переходить из одного микросостояния в другое.



Введем понятие *плотности вероятности*  $\rho(p, q)$  в фазовом пространстве  $\Gamma$ :

$$dw = \rho(p, q)dpdq \quad (23)$$

$dw$  - вероятность того, что наша система находится в малом объеме фазового пространства  $d\Gamma = dpdq$ .

$\rho(p, q)$  – непрерывная функция всех координат и импульсов в фазовом пространстве.

Свойства плотности вероятности  $\rho(p, q)$  как математической функции, и как функции, описывающей поведение термодинамической системы.

Плотность вероятности  $\rho(p, q)$  неотрицательна, непрерывна, как функция координат и импульсов, нормирована по всему фазовому пространству:

$$\rho(p, q) \geq 0, \quad \int_{\Gamma} \rho(p, q)dpdq = 1 \quad (24)$$

Очевидно, что  $0 \leq w \leq 1$ , а плотность вероятности может принимать любое неотрицательное значение. (см. продолжение в лекции 17).