
Часть 2

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ВВЕДЕНИЕ

Данное пособие предназначено студентам – физикам и соответствует программе по теоретической физике. В основу изложения положены лекции, которые автор читал много лет на физико – математическом факультете ПГПИ. Несущественной переработке коснулись вопросы, относящиеся к неравновесной термодинамике, так как начало их дано в Части 1 курса “Термодинамика”.

Статистическая физика изучает свойства тех же объектов, что и термодинамика. Однако, она учитывает микроскопическое строение тел, выдвигая модели их внутреннего строения. Благодаря этому статистическая физика может ответить на вопрос: почему явление происходит именно так (напомним: термодинамика может ответить на вопрос: как происходит явление). В основе статистической физики лежат либо классические закономерности (классическая статистическая физика), либо квантовые закономерности (квантовая статистическая физика). Имея дело с огромным числом структурных частиц, статистическая физика опирается на закономерности теории вероятности, ибо невозможно задать одновременно начальные условия для всех структурных частиц. Поэтому на смену детерминистического описания процессов (как в классической механике) приходит вероятностное, статистическое их описание. Но это не лишает выводов статистической физики объективности, достоверности. Вместе с тем, выводы теории справедливы лишь в рамках той модели, которая предлагается при рассмотрении вопроса.

Методами статистической физики пользуются не только для описания свойств агрегатных состояний вещества, но и для установления свойств как систем элементарных частиц, так и звездных скоплений.

В статистической физике даются обоснования термодинамическим понятиям и положениям. С этой точки зрения статистическая физика является более общей физической теорией, чем термодинамика. Связь между ними устанавливается принципом соответствия.

Помимо последовательного построения классической и квантовой статистической физики, рассматривающих равновесные состояния

объектов, в конце курса мы вернемся к элементам неравновесной термодинамики, ведя изложение на уровне микроскопической теории, начало которой на макроскопическом, феноменологическом уровне было дано в **Части 1** нашего пособия.

В пособии отсутствуют задачи и упражнения, так как параллельно данному пособию автор готовит задачник – практикум по обеим частям курса, по термодинамике и статистической физике.

Д.ф.- м.н., Почетный профессор ПГПИ Г.А.Розман

Основные понятия и предмет статистической физики

Для описания поведения большого числа частиц в классической механике используются координаты и проекции импульсов (скоростей). Каждое состояние много частичной физической системы (фазы) можно осуществить различным расположением ее структурных частиц, имеющих возможный в данном состоянии набор координат и проекций импульсов. Такая совокупность микросостояний макросистемы называется *статистическим ансамблем*. Пусть имеется система, состоящая из N бесструктурных частиц. Для задания ее какого-либо микросостояния требуется знать $3N$ координат и $3N$ проекций импульсов, т.е. всего $6N$ обобщенных координат. Введем представление о воображаемом (чисто математическом) $6N$ - мерном фазовом пространстве, в котором состояние фазы макросистемы задается одной (фазовой) точкой. Переход от одного фазового состояния макросистемы в другое будет изображаться в фазовом пространстве перемещением фазовой точки. В результате “появится” фазовая траектория. Какой бы сложной не была эта фазовая траектория, одно достоверно: траектория не должна пересекать саму себя. Это следует из однозначности решения уравнений движения структурных частиц физического тела .

Подсчитаем фазовый объем, который предоставлен движению одной частицы идеального газа, обладающей тремя степенями свободы. Так как состояние этой частицы в фазовом объеме определяется 6-ю обобщенными координатами (3-я пространственными координатами x, y, z и 3-я проекциями импульса, то элемент фазового объема одной частицы (по определению) запишется так:

$$dm = (dq)(dp), \quad (1)$$

где последняя запись является символической.

Проинтегрируем выражение (1):

$$\begin{aligned} m &= \int (dq)(dp) = \int dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = \\ &= V \int_0^p p^2 dp \int_0^p \sin q dq \int_0^{2p} dj = V \frac{4}{3} p^3 = V \frac{4}{3} p (2mE)^{\frac{3}{2}} \quad (2) \end{aligned}$$

При получении формулы (2) был сделан переход к сферическим координатам в пространстве импульсов, а также использовано соотношение для кинетической энергии частицы идеального газа:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Составим снова выражение для элементарного фазового объема одной частицы, вызвав его через энергию этой частицы:

$$dm = V 2p (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE. \quad (3)$$

Учитывая, что в простейшем случае все частицы идеального газа одинаковы, и исходя из определения составления фазового объема (1), получим для фазового объема, занимаемого всеми частицами идеального газа, и элемент его, следующие выражения:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int (dQ)(dP) = m^N = \left(\frac{4}{3}pV\right)^N (2m)^{\frac{3}{2}N} E^{\frac{3}{2}N}, \\ d\Gamma &= \left(\frac{4}{3}pV\right)^N (2m)^{\frac{3}{2}N} \frac{3}{2} N E^{\frac{3}{2}N-1} dE, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\int (dQ)(dP) = \int dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \dots \int dp_1 dp_2 dp_3 dp_4 \dots = \left(\int (dq)(dp)\right)^N$.

Из формул (3) и (4) следует, что фазовый объем, в котором возможны состояния или одной частицы, или всего идеального газа, пропорционален интервалу изменения энергии частицы или частиц газа dE (энергия частицы или частиц газа заключена в интервале от E до $E+dE$). Чем больше этот интервал, тем вероятнее нахождение частиц в состояниях, соответствующих фазовому объему dm или $d\Gamma$. Сформулированное утверждение математически можно записать так:

$$dW = r d\Gamma, \quad (5)$$

где dW определяет вероятность того, что статистическая система занимает фазовый объем $d\Gamma$, причем, энергия частиц принимает значения в интервале от E до $E+dE$.

Формула (5) определяет новую величину r , которая имеет смысл плотности вероятности нахождения статистической системы в фазовом объеме $d\Gamma$ с энергией в указанном выше интервале значений:

$$r = \frac{dW}{d\Gamma}. \quad (6)$$

Эту функцию называют также *функцией статистического распределения*. Ниже мы покажем, что знание этой функции позволяет рассчи-

тать средние значения физических характеристик системы, находящейся в статистическом равновесии. Отсюда непосредственно следует, что нахождение функции статистического распределения является важной, по сути дела основной задачей статистического описания состояния равновесных систем.

Так как система обязательно находится в одном из своих микросостояний, то полная вероятность какого либо состояния системы нормируется на единицу:

$$\int dW = \int r d\Gamma = 1. \quad (7)$$

Формула (7) носит название “условие нормировки”.

Теорема Лиувилля

Состояние статистической системы в фазовом пространстве определяется фазовой точкой. Надо иметь ввиду, что мы рассматриваем равновесное состояние системы. Но и в этом случае из-за изменения состояний частиц системы (из-за их непрерывного движения, столкновений и взаимодействия) будет изменяться и положение фазовой точки. Последовательное изменение состояния системы во времени будет изображаться фазовой траекторией. Чем ближе состояния системы к ее равновесному состоянию, тем гуще будут располагаться фазовые точки.

Далее будем рассматривать не саму равновесную систему, а ее статистический ансамбль, т.е. совокупность подобных систем, каждая из которых находится в одном из возможных микросостояний исходной системы. Будем следить за передвижением фазовых точек этих систем ансамбля. Фазовые точки, соответствующие определенным фазовым микросостояниям, неуничтожимы, их можно рассматривать как “частицы” фазовой “жидкости” и применить к ним уравнение непрерывности:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = -\frac{\partial r}{\partial t}, \quad (8)$$

где \mathbf{j} - плотность потока фазовых точек из некоторого фазового объема, r - плотность этих фазовых точек, пропорциональная вероятности нахождения статистической системы в рассматриваемом фазовом объеме.

Уравнение (8) записано для трехмерного пространства. Чтобы обобщить его на наше $6N$ -мерное фазовое пространство, проанализируем его. В развернутом виде его можно записать так:

$$\frac{\partial}{\partial x} j_x + \frac{\partial}{\partial y} j_y + \frac{\partial}{\partial z} j_z = -\frac{\partial r}{\partial t}.$$

Учитывая, что $\dot{j} = \mathbf{r} \dot{\mathbf{r}}$, составляя производные от произведений и группируя члены, получаем:

$$v_x \frac{\partial}{\partial x} r + v_y \frac{\partial}{\partial y} r + v_z \frac{\partial}{\partial z} r + r \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial r}{\partial t}$$

или

$$\frac{dr}{dt} + r \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = 0,$$

где первый член – полная производная по времени, он получается, если соединить правую часть с первыми тремя членами слева.

Обобщим это выражение на $6N$ – мерное фазовое пространство, в котором обобщенными координатами являются $3N$ пространственных координат и $3N$ проекций импульсов всех N частиц:

$$\frac{dr}{dt} + r \sum \left(\frac{\partial \mathcal{R}_{i1}}{\partial q_{i1}} + \frac{\partial \mathcal{R}_{i2}}{\partial q_{i2}} + \frac{\partial \mathcal{R}_{i3}}{\partial q_{i3}} + \dots + \frac{\partial \mathcal{R}_{i1}}{\partial p_{i1}} + \frac{\partial \mathcal{R}_{i2}}{\partial p_{i2}} + \frac{\partial \mathcal{R}_{i3}}{\partial p_{i3}} + \dots \right) = 0,$$

или

$$\frac{dr}{dt} + r \sum_{i=1, k=1}^{N, 3} \left(\frac{\partial \mathcal{R}_{i,k}}{\partial q_{i,k}} + \frac{\partial \mathcal{R}_{i,k}}{\partial p_{i,k}} \right) = 0, \quad (9)$$

где первый индекс соответствует номеру частицы, а второй – проекции на три оси координат- x, y, z , точка над обобщенной координатой символически обозначает скорость изменения этой обобщенной координаты (напомним: у каждой частицы 6 обобщенных координат – 3 пространственных координаты и 3 проекции импульса).

Рассмотрим одну пару членов, стоящих под знаком суммы:

$$\frac{\partial \mathcal{R}_{i,k}}{\partial q_{i,k}} + \frac{\partial \mathcal{R}_{i,k}}{\partial p_{i,k}}. \quad (10)$$

Считая рассматриваемую систему замкнутой (в этом случае ее энергия остается постоянной и система может находиться в равновесии), для описания движения ее частиц воспользуемся уравнениями Гамильтона:

$$\frac{\partial H}{\partial q_{ik}} = -\mathcal{F}_{ik}; \quad \frac{\partial H}{\partial p_{ik}} = \mathcal{F}_{ik}. \quad (11)$$

Подставим уравнения (11) в сумму (10):

$$\frac{\partial}{\partial q_{ik}} \frac{\partial H}{\partial p_{ik}} + \frac{\partial}{\partial p_{ik}} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_{ik}} \right) = 0,$$

т.е. все пары членов под знаком суммы в выражении (9) равны нулю. И тогда это выражение (9) принимает вид:

$$\frac{dr}{dt} = 0. \quad (12)$$

Равенство (12) утверждает, что в состоянии статистического равновесия плотность фазовых точек, соответствующих системам статистического ансамбля, или функция статистического распределения, остается постоянной, не изменяется со временем для системы, находящейся в равновесии.

$$r = \text{Const}. \quad (13)$$

В этом и состоит содержание теоремы Лиувилля.

Теореме Лиувилля можно придать другое определение. В силу не уничтожимости фазовых точек, соответствующих системам статистического ансамбля, их число в некотором объеме остается постоянным:

$$r_1 \Delta \Gamma_1 = r_2 \Delta \Gamma_2$$

Учитывая утверждение (13), получаем, что в состоянии статистического равновесия, фазовый объем, занимаемый статистическим ансамблем, остается постоянным:

$$\Delta \Gamma_1 = \Delta \Gamma_2. \quad (14)$$

Заменяя статистическую систему ее статистическим ансамблем, мы воспользовались утверждением так называемой эргодичной гипотезы: описание статистической системы при наблюдении ее во времени эквивалентно описанию ее микроскопического ансамбля, взятого в какой-то момент времени. Следует отметить, что эргодичная гипотеза не имеет до сих пор, однако, строгого доказательства.

Функция r - функция энергии системы

Введенная выше функция r имеет двоякий смысл. Во-первых, она определяет плотность фазовых точек статистического ансамбля, соот-

ветствующего системе, состоящей в статистическом равновесии. С другой стороны, чем больше эта функция, тем вероятнее соответствующее состояние системы. Поэтому функция r называется также функцией статистического распределения. Определяя равновесное состояние системы, функция r должна быть функцией сохраняющихся величин данной системы, носящих название интегралов движения. Известно, что имеется 7 интегралов движения: энергия, три проекции импульса системы и 3 проекции ее момента импульса. Однако, выбором системы отсчета можно свести число интегралов движения до одного (в этой СО физическое тело не движется поступательно и не вращается). Таким образом, можно считать, что функция статистического распределения является функцией только энергии.

Дадим этим рассуждениям математическое обоснование. Воспользуемся доказанной выше теоремой Лиувилля:

$$\frac{dr}{dt} = 0 \quad (12)$$

Предположим, что функция r является функцией энергии системы:

$$r = r(E) \quad (15)$$

Раскроем выражение (12):

$$\frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial q_{11}} \frac{\partial q_{11}}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial p_{11}} \frac{\partial p_{11}}{\partial t} + \dots = 0 \quad (16)$$

Упростим задачу, будем рассматривать статическое состояние системы, т.е.

$$\frac{\partial r}{\partial t} = 0 \quad (17)$$

Тогда полная энергия системы есть ни что иное, как функция Гамильтона $E=H$ и $r = r(H)$. Поэтому мы можем воспользоваться уравнениями Гамильтона:

$$\frac{\partial H}{\partial q_{11}} = -\mathcal{F}_{11}; \quad \frac{\partial H}{\partial p_{11}} = \mathcal{F}_{11} \dots \dots \dots \quad (18)$$

и переписать (16) с учетом (17) так:

$$\frac{\partial r}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_{11}} \frac{\partial q_{11}}{\partial t} + \frac{\partial r}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_{11}} \frac{\partial p_{11}}{\partial t} + \dots = 0 \quad (19)$$

Легко видеть, что каждая пара членов в (19) с учетом (18) равна 0. Поэтому сделанное предположение, что функция статистического распределения является функцией энергии системы (15), справедливо.

Микроканоническое распределение

Рассмотрим статистическую систему, находящуюся в адиабатической оболочке. Если отвлечься от флуктуационных процессов (в классических системах) или от проявления соотношений неопределенностей Гейзенберга (в квантовых системах), то энергия системы не будет изменяться во времени. Статистическая система будет обладать одним микроканоническим состоянием. И статистическое описание такого случая называется микроканоническим распределением. Математическое описание микроканонического распределения осуществляется при помощи так называемой d -функцией Дирака:*

$$r(E) = \text{Const} \cdot d(E - E_0). \quad (20)$$

Эта функция обладает рядом свойств, для наших целей важны два:

$$d(E - E_0) = 0, \text{ если } E \neq E_0; \text{ и } d(E - E_0) = \infty, \text{ если } E = E_0.$$

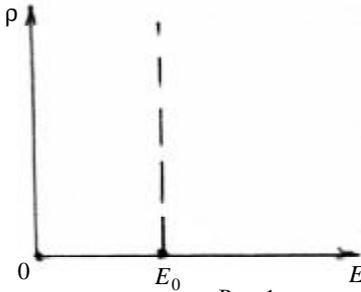


Рис.1.

Графическое изображение микроканонического распределения представлено на рис.1.

В действительности все реальные системы не находятся в адиабатических оболочках и взаимодействуют с окружающими телами. Поэтому вместо микроканонического распределения статистических систем используется каноническое распределение, к описанию которого мы и переходим.

Каноническое распределение Гиббса

Реальные системы практически всегда взаимодействуют с окружающими телами, которые мы в дальнейшем будем называть термостатом. Пусть наша система составляет малую часть по сравнению с тер-

* Подробно и доступно о свойствах d -функции Дирака см. Я.Б.Зельдович Высшая математика для начинающих М., "Наука", 1970 г., с.504-520

мостатом, но, вместе с тем, содержит большое число структурных частиц. Хотя именно из-за взаимодействия частиц системы с частицами термостата и происходит обмен энергией и устанавливается статистическое равновесие, но мы пренебрежем этим взаимодействием. Основанием этому является то, что взаимодействие, в основном, осуществляется через поверхностно расположенные частицы, число которых пропорционально R^2 , где R – радиус сферы, объем которой равен объему системы. В то же время число объемно расположенных частиц пропорционально R^3 , т.е. на порядок больше. Поэтому внутренняя энергия нашей системы на порядок больше ее энергии взаимодействия с частицами термостата. Тогда полная энергия системы и термостата, в силу аддитивности энергии, равна:

$$E_{\text{полн}} = E + E_0, \quad (21)$$

где E и E_0 – энергии системы и термостата соответственно.

Так как система и термостат образуют замкнутую систему, то

$$dE_{\text{полн}} = dE + dE_0. \quad (22)$$

Функция статистического распределения системы r , найденном виде которой мы занимаемся, является одновременно плотностью вероятности состояния, и в данной задаче мультипликативна, так как описывает независимые друг от друга состояния рассматриваемой системы и термостата:

$$r_{\text{полн}} = r \cdot r_0. \quad (23)$$

Составим натуральный логарифм равенства (23):

$$\ln r_{\text{полн}} = \ln r + \ln r_0.$$

Составим полный дифференциал от обеих частей этого равенства, учитывая при этом, что $r_{\text{полн}} = r(E_{\text{полн}})$; $r_0 = r(E_0)$; $r = r(E)$:

$$\frac{\partial}{\partial E_{\text{полн}}} \ln r_{\text{полн}} dE_{\text{полн}} = \frac{\partial}{\partial E} \ln r dE + \frac{\partial}{\partial E_0} \ln r_0 dE_0,$$

или

$$\frac{1}{r_{\text{полн}}} \frac{\partial r_{\text{полн}}}{\partial E_{\text{полн}}} dE_{\text{полн}} = \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial E} dE + \frac{1}{r_0} \frac{\partial r_0}{\partial E_0} dE_0.$$

Воспользуемся равенством (22), заменив слева $dE_{\text{полн}}$, и сгруппируем члены с одинаковыми дифференциалами:

$$\left(\frac{1}{r_{\text{полн}}} \frac{\partial r_{\text{полн}}}{\partial E_{\text{полн}}} - \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial E} \right) dE = \left(\frac{1}{r_0} \frac{\partial r_0}{\partial E_0} - \frac{1}{r_{\text{полн}}} \frac{\partial r_{\text{полн}}}{\partial E_{\text{полн}}} \right) dE_0.$$

Так как система и термостат независимы друг от друга и не обмениваются энергией, то dE и dE_0 произвольны. Но тогда предыдущее равенство может выполняться лишь тогда, когда выражения, стоящие в скобках, заведомо равны нулю. Откуда получаем:

$$\frac{1}{r_{\text{полн}}} \frac{\partial r_{\text{полн}}}{\partial E_{\text{полн}}} = \frac{1}{r_0} \frac{\partial r_0}{\partial E_0} = \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial E}.$$

Это означает, что величина $\frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial E}$ имеет одно и то же значение и для системы, и для термостата, и для их вместе, что возможно, если это выражение является постоянной величиной:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial E} = \text{Const} = a. \quad (24)$$

Из (24) непосредственно следует:

$$r(E) = C \cdot e^{aE}. \quad (25)$$

где C – постоянная интегрирования.

Формула (25) дает решение поставленной задачи – нахождение функции статистического распределения – канонического распределения Гиббса. Далее мы выясним смысл величин C и a .

Константу C определим, используя условие нормировки, смысл которого состоит в том, что система обязательно находится в одном из своих возможных состояний. Условие нормировки приравнивается к единице, так как полная сумма всех возможных плотностей вероятности данной системы (по договоренности) не может превышать полную достоверность, равную единице. Итак:

$$\int r d\Gamma = 1, \quad \text{или} \quad C \int e^{aE} d\Gamma = 1,$$

откуда

$$C = \frac{1}{\int e^{aE} d\Gamma}. \quad (26)$$

где

$$\int e^{aE} d\Gamma = Z \quad (27)$$

называется статистическим интегралом и имеет важное значение в статистической физике.

Чтобы статистический интеграл имел конечное значение, коэффициент a должен быть отрицательным числом. Заменяем коэффициент a обратной ему величиной и выведем знак минус явно:

$$a = -\frac{1}{\Theta}. \quad (28)$$

Очевидно что величина Θ заведомо положительная величина, имеющая размерность энергии (чтобы показатель степени был безразмерной величиной). Формула (27) принимает вид:

$$Z = \int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Gamma. \quad (29)$$

Величина Θ называется статистической температурой или модулем канонического распределения. Ниже мы выясним смысл этих названий. Теперь мы можем написать явное выражение функции распределения Гиббса, объединяя формулы (25)-(29):

$$r = \frac{e^{-\frac{E}{\Theta}}}{\int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Gamma}. \quad (30)$$

Объясним появление названия “статистическая температура” у величины Θ . Рассмотрим два тела, находящиеся в равновесном состоянии как по отдельности, так и между собой. Для всей системы двух тел можно написать формулу (30) так:

$$r = C e^{-\frac{E}{\Theta}},$$

где $E = E_1 + E_2$.

Для каждого тела, находящегося в равновесном состоянии, так же можно написать формулу канонического распределения:

$$r_1 = C_1 e^{-\frac{E_1}{\Theta_1}} ; \quad r_2 = C_2 e^{-\frac{E_2}{\Theta_2}}.$$

На основании теоремы умножения вероятностей можно написать:

$$r = r_1 \cdot r_2$$

или

$$C e^{-\frac{E}{\Theta}} = C_1 e^{-\frac{E_1}{\Theta_1}} C_2 e^{-\frac{E_2}{\Theta_2}}.$$

После сокращения на постоянные множители, из равенства экспонент следует равенство:

$$\frac{E}{\Theta} = \frac{E_1}{\Theta_1} + \frac{E_2}{\Theta_2},$$

откуда

$$\frac{E_1}{\Theta} - \frac{E_1}{\Theta_1} = \frac{E_2}{\Theta_2} - \frac{E_2}{\Theta} \text{ или } E_1 \left(\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_1} \right) = E_2 \left(\frac{1}{\Theta_2} - \frac{1}{\Theta} \right)$$

В силу произвольных значений энергий E_1 и E_2 последнее равенство возможно, если $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$. Величина Θ у всех тел, находящихся в статистическом равновесии, одна и та же. Аналогично определяет равновесное состояние и термодинамическая температура T . Из-за этой аналогии величина Θ получила название статистической температуры. Однако, ниже мы установим, что наименование (размерность) величин Θ и T - разное, т.е. обе величины являются разными физическими величинами. Можно сказать, что Θ является статистическим аналогом термодинамической температуры. Логично эту величину называть основной характеристикой статистического равновесного состояния, отсюда следует и второе название Θ - модуль (т.е. основная величина) канонического распределения.

Расчет статистического интеграла

Из вида функции распределения Гиббса видна роль статистического интеграла, учитывающего все возможные состояния во всем фазовом пространстве, занимаемого системой. Поэтому первоочередной задачей будет расчет статистического интеграла. Упростим задачу и будем рассматривать статистическую систему – идеальный газ. На примере расчета статистического интеграла идеального газа мы познакомимся с “техникой” подобных расчетов и для более сложных систем.

По определению идеального газа, его частицы обладают только кинетической энергией, поэтому

$$E = \sum E_i^{\text{кин}} = \sum \frac{mv_i^2}{2} = \sum \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum p_i^2,$$

где предполагается, что все частицы газа - одного сорта и

$$p_i^2 = p_{i1}^2 + p_{i2}^2 + p_{i3}^2,$$

индекс i принимает значения от 1 до N -полное число частиц в системе, вторые нижние индексы соответствуют осям координат: $1=x$, $2=y$, $3=z$.

По определению

$$d\Gamma = (dQ)(dP) = dq_{11}dq_{12}dq_{13}dq_{21}dq_{22}\dots dp_{11}dp_{12}dp_{13}dp_{21}\dots$$

Итак:

$$Z = \int \exp\left(-\frac{\sum p_i^2}{2m\Theta}\right) dp_{11}dp_{12}\dots(dQ),$$

где знак интеграла символически включает в себя $3N$ интегралов по пространственным координатам и $3N$ интегралов в импульсном пространстве..

Каждой частице предоставляется для движения один и тот же геометрический объем, поэтому $3N$ - кратный пространственный интеграл можно разбить на произведение N трехкратных интегралов. Поэтому $3N$ - кратный пространственный интеграл равен

$$\int (dQ) = V^N,$$

где

$$V = \iiint dq_{11}dq_{12}dq_{13}.$$

Рассчитаем $3N$ -кратный интеграл в импульсном пространстве. Представим экспоненту в виде произведения :

$$\exp\left(-\frac{\sum p_{ik}^2}{2m\Theta}\right) = \exp\left(-\frac{p_1^2}{2m\Theta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{p_2^2}{2m\Theta}\right) \cdot \dots,$$

где $p_i^2 = p_{i1}^2 + p_{i2}^2 + p_{i3}^2$.

Так как все частицы одинаковы, то $3N$ -кратный интеграл в пространстве импульсов можно записать так:

$$\int \exp\left(-\frac{\sum p_{ik}^2}{2m\Theta}(dP)\right) = \left(\int \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m\Theta} dp_{i1} dp_{i2} dp_{i3}\right)\right)^N.$$

Перейдем к сферическим координатам:

$$dp_{i1} dp_{i2} dp_{i3} = p_i^2 dp_i \sin q dq dj.$$

В силу изотропности пространства можно произвести интегрирование по углам:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^{2p} \int_0^{2p} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m\Theta} p_i^2 dp_i \sin q dq dj\right) &= 4p \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mq} p_i^2 dp_i\right) = \\ &= (2pm\Theta)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned}$$

где использовано значение несобственного интеграла Пуассона.

Составим полное выражение статистического интеграла идеального газа:

$$Z_{u\partial} = V^N (2pm\Theta)^{\frac{3}{2}N}. \quad (31)$$

Расчет средней энергии идеального газа

Предварительно получим формулу для расчета среднего значения любой физической величины. Пусть некая физическая величина x принимает ряд дискретных значений $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$, причем значение x_1 искомая величина принимает при измерениях ее n_1 раз, значение x_2 соответственно n_2 раза и т.д. Среднее значение искомой величины определим формулой:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3 + \dots + x_k n_k}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k} = \\ &= \frac{n_1}{N} x_1 + \frac{n_2}{N} x_2 + \frac{n_3}{N} x_3 + \dots + \frac{n_k}{N} x_k = \sum_i x_i W_i, \end{aligned} \quad (32)$$

$W_i = \frac{n_i}{N}$ по определению вероятность измерения i -го значения величины x , $N = \sum_i n_i$.

Если рассматриваемая величина имеет непрерывный спектр значений, то формула (32) преобразуется так:

$$\bar{x} = \int x dW, \quad (33)$$

где

$$dW = r d\Gamma. \quad (34)$$

Итак,

$$\bar{x} = \int x r d\Gamma. \quad (35)$$

Так как в классической физике физические величины изменяются непрерывно, то расчет средней энергии идеального газа будем производить по формуле (35):

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int E r d\Gamma = \int E C e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Gamma = \frac{\int E e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Gamma} = \frac{\int E e^{aE} d\Gamma}{\int e^{aE} d\Gamma} = \\ &= \frac{\frac{\partial}{\partial a} \int e^{aE} d\Gamma}{\int e^{aE} d\Gamma} = \frac{\partial}{\partial a} \ln \int e^{aE} d\Gamma = \Theta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \Theta} \ln Z. \end{aligned} \quad (35^*)$$

Интеграл, вошедший в последнее выражение, есть ни что иное, как статистический интеграл для идеального газа, рассчитанный выше – формула (31). Поэтому

$$\bar{E} = \frac{\partial}{\partial a} \ln \left\{ V^N (2\pi m \Theta)^{\frac{3}{2}N} \right\}.$$

Учтем, что $a = -\frac{1}{\Theta}$, $\frac{\partial}{\partial a} = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta}$, тогда

$$\bar{E} = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \ln \Theta^{\frac{3}{2}N} = \frac{3}{2} N \Theta. \quad (36)$$

Сравним (36) с выражением для внутренней энергии идеального газа, получаемого на основе молекулярно-кинетических представлений (см. учебник для средней школы “Физика-10” и лекции по “Общей физике”):

$$E = \frac{3}{2} N k T. \quad (37)$$

Получаем, что введенная нами статистическая температура Θ имеет непосредственную связь с термодинамической температурой:

$$\Theta = \kappa T. \quad (38)$$

Именно поэтому величина Θ - модуль канонического распределения - получила название “статистическая температура”. Как и термодинамическая температура T , статистическая температура Θ в состоянии равновесия у всех частей системы (или у всех систем ансамбля) должна быть одной и той же. Как отмечалось выше, наименование у этих величин разное: термодинамическая температура измеряется в кельвинах, статистическая температура – в джоулях.

Из формулы (38) следует, что у одноатомных частиц, имеющих три степени свободы, на каждую степень свободы приходится в среднем энергии

$\frac{1}{2}kT$. Выше мы рассматривали идеальный газ, частицы которого

обладают только кинетической энергией. Если же частицы обладают и потенциальной энергией, то, на основании вириальной теоремы, утверждаем, что и на потенциальную энергию, приходящуюся на одну степень

свободы, также в среднем приходится энергии $\frac{1}{2}kT$. В качестве

примера можно привести классический гармонический осциллятор, обладающий как кинетической, так и потенциальной энергией. В случае

одномерного движения полная средняя энергия осциллятора равна $\frac{1}{2}kT$.

Полученный результат носит название теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Так как каждая составляющая энергии классического осциллятора выражается через квадратичное выражение

$$\left(E_{\text{кин}} = \frac{p_x^2}{2m}, E_{\text{пот}} = \frac{a x^2}{2} \right)$$

то у теоремы есть другое определение: на каждый квадратичный член в

выражении энергии в среднем приходится энергия $\frac{1}{2}kT$.

Мы не раз слышали, что электромагнитному полю сопоставляется температура. Поясним происхождение этого “парадокса”. Дело в том, что каждой поляризованной электромагнитной волне сопоставляется осциллятор. Так как в любом направлении могут распространяться две

электромагнитные волны, имеющих взаимно перпендикулярные плоскости поляризации, то их энергию (фактически энергию сопоставляемых им осцилляторов) можно приравнять к kT . Так как $E = hn$, то можно составить равенство $hn = kT$, откуда и следует, что состоянию электромагнитного поля можно сопоставить температуру. Логичнее говорить не о T , а о Θ , так как именно статистическая температура измеряется в энергетических единицах.

Совпадение среднего и вероятностного значений физической величины

Выше мы рассчитали среднее значение внутренней энергии идеального газа. Но мы же при этом использовали функцию статистического распределения и результаты должны носить вероятностный, а не средний характер. Чтобы устранить возникшее сомнение, покажем, что в системах, состоящих из большого числа структурных частиц средние и вероятностные значения физических характеристик совпадают и тем точнее, чем из большего числа структурных частиц состоит система.

Используя формулы (34) и (4), составим следующее выражение:

$$dW = r d\Gamma = Ce^{-\frac{E}{\Theta}} E^{\frac{3}{2}N-1} dE. \quad (39)$$

Формула (39) дает возможность найти вероятное значение энергии, для чего составим условие экстремума функции

$$f = dW / dE = Ce^{-\frac{E}{\Theta}} E^{\frac{3}{2}N-1} : \frac{d}{dE} f = 0,$$

откуда получаем вероятностное значение энергии:

$$E_{вер} = \left(\frac{3}{2}N - 1 \right) \Theta.$$

Составим следующее выражение:

$$\frac{\bar{E} - E_{вер}}{\bar{E}} \Rightarrow 0, \text{ если } N \rightarrow \infty.$$

Отсюда делаем вывод, что среднее и вероятностное значения совпадают тем лучше, чем из большего числа частиц состоит система. Полученный вывод справедлив для любой физической величины, характеризующей состояние статистической системы.

Распределения Максвелла и Больцмана

Покажем, что в распределении Гиббса содержатся как частные случаи распределение Максвелла (распределение частиц системы по импульсам или по их проекциям) и распределение Больцмана (распределение частиц во внешнем поле).

Выше мы получили следующее выражение для распределения Гиббса:

$$r = C \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) \quad C = \left(\int \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) d\Gamma\right)^{-1} = Z^{-1}.$$

Ранее мы рассматривали идеальный газ, поэтому под энергией E подразумевалась суммарная кинетическая энергия частиц газа. Но газ как целая статистическая система может находиться во внешнем поле и поэтому частицы газа будут обладать общей потенциальной энергией. Таким образом в общем случае и для идеального газа под энергией E нужно понимать алгебраическую сумму $E_{кин}$ и $E_{пот}$:

$$E = E_{кин} + E_{пот}. \quad (40)$$

Далее будем рассматривать не плотность вероятности, а вероятность dW того, что частицы обладают импульсами в интервалах от p_i до $p_i + dp_i$, и координаты их распределены в интервалах от q_i до $q_i + dq_i$:

$$dW = C \exp\left(-\frac{E_{кин} + E_{пот}}{\Theta}\right) d\Gamma, \quad (41)$$

где $E_{кин} = E(p)$, $E_{пот} = E(q)$, $d\Gamma = (dQ)(dP)$.

Представим (41) так:

$$\begin{aligned} dW &= C_1 \exp\left(-\frac{E_{кин}}{\Theta}\right) (dP) \cdot C_2 \exp\left(-\frac{E_{пот}}{\Theta}\right) (dQ) = \\ &= dW_{Максвелла} \cdot dW_{Больцмана}, \end{aligned}$$

где

$$dW_M = C_1 \exp\left(-\frac{E_{кин}}{\Theta}\right)(dP), \quad (42)$$

$$dW_B = C_2 \exp\left(-\frac{E_{ном}}{\Theta}\right)(dQ), \quad (43)$$

$$C = C_1 \cdot C_2.$$

Распределение (42) называется распределением Максвелла по импульсам, распределение (43) называется распределением Больцмана частиц статистической системы во внешнем поле.

Рассмотрим более подробно свойства распределения Максвелла.

Распределение Максвелла

Мы продолжаем рассматривать идеальный газ, систему отсчета свяжем с сосудом, в котором находится газ. Тогда полная кинетическая энергия частиц идеального газа будет равна сумме кинетических энергий этих частиц:

$$E_{кин} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}.$$

Учитывая, что $(dP) = (dp_1)(dp_2)(dp_3)\dots$, выражение (42) можно переписать так:

$$dW_M = C_1 \exp\left(-\frac{p_1^2}{2m\Theta}\right)(dp_1) C_2 \exp\left(-\frac{p_2^2}{2m\Theta}\right)(dp_2)\dots$$

Так как все частицы газа одинаковы (такова наша модель идеального газа), то множители, относящиеся к отдельным частицам, отличаются только индексами. Поэтому продолжим анализ, рассматривая далее только множители, относящиеся к одной из частиц. Вместе с тем, следует напомнить, что выводы статистической физики справедливы для систем, содержащих большое число структурных частиц. В нашем случае расчеты упрощаются именно потому, что все частицы тождественны.

Итак,

$$dW = dW_1 \cdot dW_2 \cdot dW_3 \dots = (dW_i)^N,$$

$$dW_i = C_i \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m\Theta}\right) dp_{ix} \cdot dp_{iy} \cdot dp_{iz} =$$

или

$$= C_i \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m\Theta}\right) p_i^2 dp_i \sin JdJdj. \quad (42^*)$$

В последнем выражении сделан переход от декартовых координат к сферическим. В отсутствии внешнего поля все направления равноправны (пространство изотропно), поэтому можно произвести интегрирование по углам, что даст постоянный множитель 4π . На Рис.2

качественно представлена функция $\frac{dW_i(p_i)}{dp_i}$. При малых значениях импульса

основной вклад вносит степенная функция p^2 , при больших – экспоненциальный множитель $\exp\left(-\frac{p_i^2}{2m\Theta}\right)$. Это означает, что имеется

наиболее вероятное значение $p_{i,вер.}$, которое можно определить, составляя условие экстремума функции

$$\left\{ p_i^2 \cdot \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m\Theta}\right) \right\}.$$

Вместо изучения распределения частиц по модулю импульса (скорости), можно записать распределение частиц по проекциям импульса (скорости):

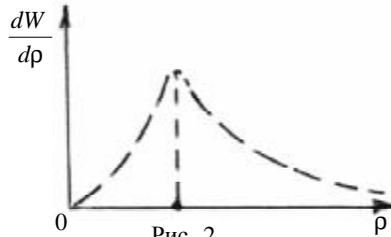


Рис. 2.

$$dW_i(p_{i,k}) = C_i \exp\left(-\frac{p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2}{2m\Theta}\right) dp_{i,x} dp_{i,y} dp_{i,z} =$$

$$= C_{i,x} \exp\left(-\frac{p_{i,x}^2}{2m\Theta}\right) dp_{i,x} \cdot C_{i,y} \exp\left(-\frac{p_{i,y}^2}{2m\Theta}\right) dp_{i,y} \cdot C_{i,z} \exp\left(-\frac{p_{i,z}^2}{2m\Theta}\right) dp_{i,z}.$$

И распределение снова распадается на три множителя по трем равноправным и независимым осям координат:

$$dW_{i,x}(p_{i,x}) = C_{i,x} \exp\left(-\frac{p_{i,x}^2}{2m\Theta}\right) dp_{i,x}. \quad (44)$$

Построим качественно график функции $\frac{dW_{i,x}(p_{i,x})}{dp_{i,x}}$ (рис. 3).

Обратим внимание на различие последних двух графиков. Но никакого противоречия нет. Дело в том, что первый график построен для положительной величины, поэтому график располагается в одном квадранте. Когда же мы рассматриваем график проекции, которая может быть как положительной, так и отрицательной величиной, график расположится в двух квадрантах.

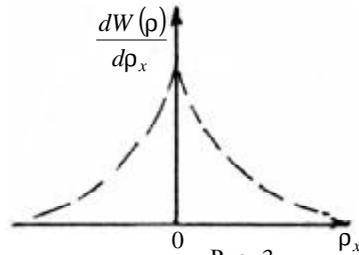


Рис. 3.

Вероятность как положительных, так и отрицательных проекций импульса одинакова. Именно поэтому максимум графика приходится на нулевое значение проекции.

Распределение Больцмана

Выше мы показали, как распределение Гиббса распадается на два независимых распределения, на распределение Максвелла и распределение Больцмана. Мы рассматриваем идеальный газ, поэтому под потенциальной энергией частиц газа нужно понимать их энергию взаимодействия с внешним полем. В следующем параграфе мы применим распределение Больцмана к рассмотрению поляризации полярных молекул. Сейчас же покажем на простом примере проявление свойств распределения Больцмана.

Запишем формулу (43):

$$dW_B = C \exp\left[-\frac{E_{nom}}{\Theta}\right] (dQ). \quad (43)$$

Так как потенциальную энергию частиц идеального газа (в силу ее аддитивности) можно представить в виде суммы:

$$E_{nom} = \sum_i E_{nom,i},$$

а

$$(dQ) = Pdq_i,$$

то выражение (43) распадется на множители вида:

$$dw_B = C_i \exp\left(-\frac{E_{nom,i}}{\Theta}\right) (dq_i).$$

Константу C_i определим из условия нормировки, которое в этом случае утверждает, что частица обязательно находится в пределах рассматриваемого объема.

Решим частную задачу. Пусть наш газ находится в поле тяжести Земли. Выбрав нулевой уровень в системе отсчета “Земля” на поверхности Земли, можем записать:

$$dw_B = \frac{\exp\left(-\frac{mgh}{\Theta}\right) dx dy dh}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgh}{\Theta}\right) dx dy dh}.$$

Так как подынтегральная функция не зависит от переменных x и y , то числитель и знаменатель можно сократить на величину площадки $dx dy$, расположенной параллельно поверхности земли (мы рассматриваем небольшой участок, его можно считать плоским). С точки зрения теоремы умножения вероятностей можно утверждать, что распределение по высоте не зависит от распределения на данной высоте.

Итак,

$$dw_B = \frac{\exp\left(-\frac{mgh}{\Theta}\right) dh}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgh}{\Theta}\right) dh}.$$

Из полученного выражения следует, что вероятность распределения частиц идеального газа по высоте в поле тяжести Земли имеет экспоненциальный характер убывания с увеличением высоты над землей. Эксперимент свидетельствует, что такое поведение молекул воздуха удовлетворительно лишь на малых высотах. Это естественно, если учесть, что атмосфера Земли не состоит из частиц идеального газа. А главное, атмосфера Земли не находится в статистическом равновесии, о чем свидетельствуют циклоны и антициклоны, перемешивающие толщу земной атмосферы.

Из полученного закона (с той же точностью) следуют и такие идеализированные формулы для концентрации молекул воздуха на разных высотах, плотности его частиц и давления:

$$n_h = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{\Theta}\right); \quad r_h = r_0 \exp\left(-\frac{mgh}{\Theta}\right); \quad p_h = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{\Theta}\right)$$

где индекс 0 определяет значение величины у поверхности земли.

Поляризация диэлектриков, имеющих постоянный электрический момент

Применим распределение Больцмана для расчета поляризации диэлектриков, помещенных во внешнее электрическое поле, структурные частицы которых имеют постоянный электрический момент. Из-за непрерывного, хаотичного движения структурных частиц диэлектрика при $T \neq 0K$, направление каждого дипольного момента, несмотря на ориентирующее действие внешнего электрического поля, будет случайным. Только в среднем будет наблюдаться преимущественная ориентация дипольных моментов вдоль направления внешнего поля. Этот факт дает нам право рассматривать данное явление на основе статистических законов.

Так как энергия взаимодействия отдельного дипольного момента с внешним электрическим полем равна:

$$E_{nom} = -\left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}\right) = -p E \cos\left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}\right) = -p E \cos J,$$

где \mathbf{p} , \mathbf{E} , J - соответственно электрический момент одной структурной частицы среды, вектор напряженности внешнего электрического поля и угол между этими векторами, то среднее значение проекции

электрического момента на направление внешнего поля, которое мы совместим с осью OZ , равно:

$$\bar{p}_z = \frac{\int p \cos J \cdot \exp\left(\frac{pE}{\Theta} \cos J\right) d\Gamma}{\int \exp\left(\frac{pE}{\Theta} \cos J\right) d\Gamma}.$$

Подынтегральное выражение не зависит от кинетической энергии (от импульсов), поэтому под $d\Gamma$ можно понимать геометрический объем (трехкратный интеграл по импульсам в числителе и в знаменателе сокращаются). Далее целесообразно перейти к сферическим координатам. И снова интегралы по r и j в числителе и знаменателе сокращаются и мы получаем следующее выражение для \bar{p}_z :

$$\bar{p}_z = \frac{\int p \cos J \exp\left(\frac{pE}{\Theta} \cos J\right) \sin J dJ}{\int \exp\left(\frac{pE}{\Theta} \cos J\right) \sin J dJ}.$$

Введем обозначение:

$$\frac{pE}{\Theta} = a$$

и новую переменную $\cos J = y$, тогда в новых обозначениях (и новых пределах y переменной), используя тот же прием, что и при расчете среднего значения энергии, получим:

$$\bar{p}_z = p \left[\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right] = p \cdot L(a),$$

где функция $L(a)$ носит имя ученого, разработавшего рассматриваемую теорию – имя Поля Ланжевена.

Умножая \bar{p}_z на число диполей в единице объема, получим средний электрический момент диэлектрика в проекции на ось Oz .

Поведение вектора поляризации (или его проекции на ось OZ) полностью определяется поведением функции Ланжевена при разных значениях ее аргумента. Проведем исследование поведения этой функции в двух предельных случаях: 1. $a \sim 0$; 2. $a \rightarrow \infty$.

Случай 1. При $a \sim 0$ разложим экспоненту в ряд Тейлора: $e^a \approx 1+a$. В этом случае функция Ланжевена $L(0) \sim 0$. Этот случай осуществляется, если нет внешнего электрического поля или $\frac{pE}{\Theta} \ll 1$. В

рассматриваем случае дипольные моменты структурных частиц не будут ориентироваться в определенном направлении и диэлектрик не проявит свойство поляризации, несмотря на то, что его частицы обладают постоянным дипольным моментом.

Случай 2. В очень сильном внешнем электрическом поле или при низких температурах, когда выполняется общее условие

$$\frac{pE}{\Theta} \gg 1,$$

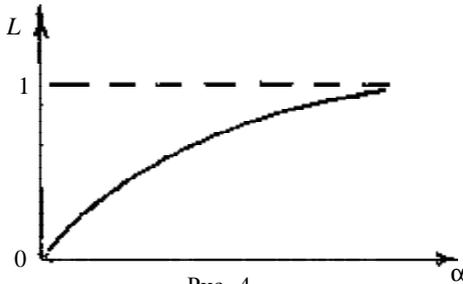


Рис. 4.

функция Ланжевена стремится к единице. Теоретически все электрические моменты структурных частиц примут ориентацию внешнего поля. Это состояние диэлектрика называют состоянием полного насыщения (полной поляризации) (Рис.4).

Аналоги энтропии и свободной энергии

Статистическая физика является более общей физической теорией по отношению к термодинамике. Она дает обоснование основных положений термодинамики, вскрывая их физическое содержание на микроскопическом уровне. Поэтому естественна постановка задачи по раскрытию статистического содержания основных термодинамических понятий. Выше мы установили связь внутренней энергии и температуры со структурным строением статистической системы. Теперь займемся нахождением аналогов энтропии и свободной энергии. А тогда мы сможем построить аналоги и остальных термодинамических потенциалов.

При решении этой задачи воспользуемся статистическим интегралом:

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) d\Gamma. \quad (45)$$

Придадим ему еще один вид. Если произвести интегрирование по всем координатам и импульсам, то получающаяся величина будет функцией как статистической температуры Θ , так и некоторых внешних параметров a_i . Функциональную зависимость от статистической температуры и внешних параметров мы выразим посредством экспоненты:

$$Z = \exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right), \quad (46)$$

где функция j и является функцией внешних параметров.

Составим последовательно полные дифференциалы от двух представлений статистического интеграла. Возьмем сначала выражение (45), тогда

$$dZ = d \int \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) d\Gamma.$$

Так как дифференцирование будет производиться по статистической температуре и внешним параметрам, то последовательность действий дифференцирования и интегрирования можно изменить.

$$\begin{aligned} dZ &= \int d\left(\exp-\frac{E}{\Theta}\right) d\Gamma = \int \left\{ \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(e^{-\frac{E}{\Theta}} \right) d\Theta + \sum_i \frac{\partial}{\partial a_i} \left(e^{-\frac{E}{\Theta}} \right) da_i \right\} d\Gamma = \\ &= \int \left\{ e^{-\frac{E}{\Theta}} \frac{E}{\Theta^2} d\Theta + \sum_i e^{-\frac{E}{\Theta}} \left(-\frac{1}{\Theta} \right) \frac{\partial E}{\partial a_i} da_i \right\} d\Gamma = \\ &= \frac{1}{\Theta^2} \int (E e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Gamma) d\Theta + \frac{1}{\Theta} \sum_i \left\{ \int \left(-\frac{\partial E}{\partial a_i} \right) e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Gamma \right\} da_i. \end{aligned}$$

Во втором слагаемом был изменен порядок действий, так как суммирование и интегрирование - действия, независимые друг от друга.

Теперь составим полный дифференциал, используя формулу (46):

$$\begin{aligned}
 dZ &= d \exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right) = \frac{\partial}{\partial j} \exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right) dj + \frac{\partial}{\partial \Theta} \exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right) d\Theta = \\
 &= \exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right) \left(-\frac{1}{\Theta}\right) dj + \exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right) \left(\frac{j}{\Theta^2}\right) d\Theta.
 \end{aligned}$$

Приравняем оба выражения для полного дифференциала от статистического интеграла, умножив при этом обе стороны равенства на Θ^2 и одновременно разделив их на $\exp\left(-\frac{j}{\Theta}\right)$, то есть на статистический интеграл Z :

$$-\Theta dj + j d\Theta = \left(\frac{\int E \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) d\Gamma}{Z}\right) d\Theta + \Theta \frac{\sum_i \int \left(-\frac{\partial E}{\partial a_i}\right) \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) d\Gamma}{Z} da_i.$$

Исходя из определения среднего значения любой физической величины:

$$\bar{x} = \frac{1}{Z} \int x \cdot \exp\left(-\frac{E}{\Theta}\right) d\Gamma,$$

утверждаем, что первая дробь справа выражает среднюю энергию статистической системы, вторая же дробь – это среднее значение термодинамической силы (см. курс “Термодинамика”, раздел “Свободная энергия”). Тогда предыдущее равенство можно переписать так:

$$-\Theta dj + j d\Theta = \bar{E} d\Theta + \Theta d\bar{A}, \quad (47)$$

где $d\bar{A} = \sum_i \bar{F}_i da_i$ -это усредненная элементарная работа всех термодинамических сил. Произведем элементарные перестановки членов:

$$\frac{j - \bar{E}}{\Theta} d\Theta = dj + d\bar{A}.$$

Введем следующее обозначение:

$$\frac{j - \bar{E}}{\Theta} = -s,$$

где s - это новая величина, смысл которой мы сейчас установим. Выразим из последнего выражения функцию j и составим ее полный дифференциал:

$$dj = d\bar{E} - s \cdot d\Theta - \Theta \cdot ds. \quad (48)$$

Подставим (48) в (47) и после сокращения подобных членов, получаем:

$$\Theta \cdot dj = d\bar{E} + d\bar{A}. \quad (49)$$

Сравним равенство (49) с объединенной формулой первого и второго начал (с основным термодинамическим тождеством):

$$T \cdot dS = dU + dA \quad (50)$$

Учитывая, что члены, стоящие в правой части равенства(49), совпадают с термодинамическими величинами изменения внутренней энергии системы dU и элементарной работой dA , утверждаем, что и левые стороны выражений (49) и (50) идентичны друг другу:

$$T \cdot dS = \Theta \cdot ds. \quad (51)$$

Но $\Theta = kT$, следовательно,

$$s = \frac{S}{k}. \quad (52)$$

Отсюда следует, что величина s с точностью до постоянного множителя (постоянной Больцмана) совпадает с термодинамической энтропией. Именно поэтому величину s назвали статистическим аналогом энтропии.

Воспользуемся формулой, с помощью которой мы ввели аналог энтропии:

$$\frac{j - \bar{E}}{\Theta} = -s \quad (53)$$

и перепишем ее так:

$$j = \bar{E} - s \cdot \Theta. \quad (54)$$

Сравним это равенство с термодинамической формулой для свободной энергии:

$$F = U - TS.$$

Так как правые стороны являются аналогами, то отсюда непосредственно следует, что статистическим аналогом свободной энергии является функция j .

Впервые мы встретились с этой функцией в формуле (46), введя новое обозначение статистического интеграла. Теперь понятен смысл этой функции, понятно, что она действительно должна зависеть от внешних параметров.