

Глава 5

Статистическая интерпретация термодинамики

Термодинамические соотношения, обсуждаемые в первых главах, были сформулированы независимо от каких-либо предположений о строении системы; оговаривалось только, что рассматриваемая система состоит из множества частиц. Разработка и применение методов статистической физики позволяет вычислять макроскопические величины через микроскопические характеристики системы. Термодинамика и статистическая физика изучают одни и те же объекты – системы, состоящие из многих частиц, но, фактически, принципы термодинамики, оказываются первичными по сравнению с принципами статистической физики.

5.1 Два подхода к описанию термодинамической системы

Макроскопическое описание

Во второй главе было продемонстрировано, что термодинамическую систему, как в равновесном, так и в неравновесном состоянии, можно характеризовать макроскопическими функциями состояния, важнейшими из которых являются полная энергия U , свободная

энергия F и энтропия S . Эти величины являются функциями параметров состояния: температуры T , фундаментальных и внутренних переменных, $x_1, x_2, \dots, x_n$ и $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$,

$$\begin{aligned} U(S, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= U(S, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \\ F(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= F(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \\ S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= S(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s). \end{aligned} \quad (5.1)$$

По способу определения термодинамические величины, как в равновесии, так и в неравновесии, связаны между собой универсальными соотношениями

$$U = F + TS, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}. \quad (5.2)$$

Термодинамические функции введены феноменологически, на основе фундаментальных принципов, и отношения между функциями не зависят от какой-либо интерпретации или деталей строения системы.

Микроскопическое описание

С другой стороны, термодинамическая система является системой многих частиц, так что оказывается возможным описание системы, как динамической системы взаимодействующих частиц – микроскопическое описание. С точки зрения классической механики (см., например, Ландау и Лифшиц, 1973), состояние каждой частицы системы задано координатой и импульсом, так что мгновенное состояние системы N частиц задано набором координат $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ и импульсов $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$. Всего нам необходимы $6N$ переменных для того, чтобы зафиксировать состояние системы, можно сказать, микросостояние системы, которое изображается точкой в фазовом пространстве. Координаты и импульсы частиц системы изменяются согласно уравнениям движения

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad \frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad j = 1, 2, \dots, 3N, \quad (5.3)$$

где H – функция Гамильтона рассматриваемой системы частиц. Функция Гамильтона представляет выражение для полной энергии системы, записанное через координаты и импульсы всех частиц. В случае, например, простой системы, состоящей из N одинаковых взаимодействующих частиц, функция Гамильтона имеет вид

$$H(p_1, p_2, \dots, p_{3N}; q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad (5.4)$$

Обратим внимание, что микроскопическое описание в Гамильтоновой форме, также как и макроскопическое описание, носит универсальный характер: особенности поведения системы включены в функцию Гамильтона.

Как сопоставить два подхода?

Макроскопическое и микроскопическое описания могут быть сопоставлены: только нужно найти способ перехода от микроскопических переменных к макроскопическим. Можно полагать, что температура T и термодинамические переменные $x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots$ являются макроскопическими аналогами координат $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ и импульсов $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ той же самой системы, рассматриваемой с микроскопической точки зрения.

Термодинамические функции следует рассматривать как некоторые фиксированные комбинация микроскопических переменных, во всяком случае, можно заметить, что термодинамическая полная энергия системы (в определённый момент времени) соответствует функции Гамильтона, и мы можем записать

$$U(S, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) = H(p_1, p_2, \dots, p_{3N}; q_1, q_2, \dots, q_{3N}; \mathbf{x}). \quad (5.5)$$

Функция Гамильтона включает в общем случае один или несколько контролируемых параметров $\mathbf{x}$, соответствующих фундаментальным термодинамическим переменным. При дифференцировании функции и учёте соотношений (5.3) находим соотношение между изменением полной энергии системы и работой, связанной с контролирующими параметрами (фундаментальными переменными термодинамической системы)

$$\frac{dH(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{x})}{dt} = \sum_j \frac{\partial H}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} = - \sum_j X_j(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{x}) \frac{dx_j}{dt},$$

где X_j является термодинамической силой системы по отношению к окружению.

Для полного соответствия двух подходов аргументы функции термодинамической полной энергии: энтропия S и внутренние переменные $\boldsymbol{\xi}$ должны быть определены как функционалы фазовых переменных: координат $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ и импульсов $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$. Задача определения правил составления комбинаций и преобразований фазовых переменных (координат и импульсов всех частиц), позволяющих определить все термодинамические величины, рассматривается статистической физикой.

Микроскопическая интерпретация термодинамической системы позволяет ввести статистический ансамбль реализаций макроскопического состояния системы, что определяет функцию распределения системы. Для термодинамических систем, находящихся в равновесных состояниях, правила построения статистического ансамбля, позволяющего вычислять средние значения различных величин, были сформулированы Гиббсом (Gibbs, 1902), и это является его величайшим достижением. Изучение неравновесных состояний началось, главным образом, со случаев локального равновесия в линейном приближении.

5.2 Введение статистического ансамбля

Рассмотрим термодинамическую систему, находящуюся в равновесии или в одном из стационарных состояний, так что это макроскопическое состояние фиксируется значениями термодинамических переменных $T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$ и не изменяется в течение времени. Характеристические функции системы имеют постоянные значения. Как совокупность частиц, система подчиняется законам классической механики и имеет некоторое постоянное значение полной энергии U . Если с термодинамической точки зрения система находится в равновесии ($\boldsymbol{\xi} = 0$), то значение полной энергии U совпадает со значением внутренней термодинамической энергии E . В противном случае $U \geq E$.

При полном описании системы многих частиц рассматривается поведение каждой частицы. Если заданы начальные значения координаты и импульса частицы (точка в фазовом пространстве), то траектория каждой частицы, согласно записанным выше уравнениям (5.3), определена однозначным образом

$$q_j = q_j(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0), t), \quad p_j = p_j(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0), t), \quad j = 1, 2, \dots, 3N$$

Закон изменения переменных определяет траекторию в $6N$ -мерном фазовом пространстве. Траектория системы пробегает точки в фазовом пространстве, каждая из которых представляет термодинамическую систему в заданном макросостоянии. Иными словами, выбранное макросостояние системы может быть реализовано многими различными способами. Это и означает, что одному макросостоянию соответствует множество микрореализаций (микросостояний).

Макроскопические свойства системы при постоянных значениях макроскопических переменных $U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$ являются инвариантными относительно сдвига по времени, и при последовательных сдвигах на ин-

тервал времени Δt в течение достаточно продолжительного времени можно приготовить множество копий системы, соответствующей одному макроскопическому состоянию, определённым значениями переменных $U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$. Каждая копия системы фиксирована определенным набором значений координат и импульсов $\mathbf{q}$ и $\mathbf{p}$, и можно говорить о копии как о микросостоянии термодинамической системы. Таким образом, набор копий системы может быть установлен. Число копий $\Omega(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ можно также назвать числом микросостояний системы при заданных значениях $U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$. В каждый момент времени система находится в одном из микросостояний, но мы не знаем в котором.

Можно предполагать, что система может находиться равновероятно в любом из ее доступных микросостояний, и это утверждение, справедливое, очевидно, как для равновесного состояния системы, так и для стационарной неравновесной ситуации, рассматривают как *основной постулат статистической термодинамики*.

Легко видеть, что требование постоянства заданных термодинамических характеристик определяет некоторые ограничения на значения координат и импульсов частиц. Например, координаты частиц ограниченной в пространстве системы принимают значения в определённой области. Если полная энергия изолированной системы постоянна, то условие

$$U = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

определяет некоторые ограничения на значения координат и импульсов. Требование постоянства внутренних переменных также устанавливает некоторые ограничения.

Чтобы описать наполненность фазового пространства созданными копиями, представим, что фазовое пространство системы может быть разделено на ячейки с объемом

$$\prod_{\alpha=1}^{3N} \Delta q_{\alpha} \Delta p_{\alpha}$$

Из-за ограничений, установленных значениями макроскопических переменных $U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$, некоторые ячейки фазового пространства оказываются недоступными: выделяются ячейки, которые содержат часть траектории системы. Не все ячейки из доступных ячеек фазового пространства оказываются одинаково занятыми. Число копий $\Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} = \Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ в ячейке с определенным объемом и со специфическими значениями координат $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ является, очевидно, частью общего коли-

чества доступных ячеек, так что можно записать

$$\sum_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} \Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) = \Omega(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}). \quad (5.6)$$

Суммирование выполняется по всем ячейкам фазового пространства.

Полное число микросостояний системы $\Omega(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ зависит от произвольного интервала времени сдвига, используемого для построения ансамбля, число микросостояний системы в ячейке с заданными значениями координат $\Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ зависит, кроме того, от установленного размера ячейки в фазовом пространстве.¹ Чтобы исключить зависимость от произвольных величин, рассматривают, во-первых, отношение величин, которое определяет вероятность распределения копий по ячейкам фазового пространства

$$P_{U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})}{\Omega(U, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})}. \quad (5.7)$$

Определённая таким образом вероятность зависит, очевидно, от объема элементарной ячейки. Чтобы ввести характеристику, независимую от объема ячейки, удобно ввести плотность распределения вероятности $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ в точке фазового пространства с координатами $\mathbf{q}$ и $\mathbf{p}$ такую, что

$$P(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p} \quad (5.8)$$

и считать функцию распределения нормированной на единицу

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1. \quad (5.9)$$

Таким образом, статистический ансамбль может быть построен для системы с неизменными макроскопическими характеристиками, что означает, что только равновесные или стационарные неравновесные состояния термодинамической системы можно описывать этим методом; процедура позволяет ввести функцию распределения, которая не зависит явно от времени. Если функция распределения известна, среднее значение любой функции координат и импульсов может быть непосредственно вычислено.

¹ В классической физике размер ячейки введен искусственно, но в квантовой механике существует естественный масштаб: размер ячейки ограничен постоянной Планка

$$\prod_{j=1}^{3N} \Delta q_j \Delta p_j > \hbar^{3N}$$

5.3 Статистика изолированной системы

5.3.1 Микроканоническое распределение

Одной из важнейших характеристик системы частиц является энергия, которая является функцией фазовых переменных и имеет определенное значение в любой момент времени. Энергия изолированной системы имеет определенное постоянное значение U . Если система неподвижна, то в силу законов сохранения импульса и полной энергии системы U траектория расположена в фазовом пространстве на поверхности, определяемой соотношениями

$$\sum_j^{3N} q_j = 0, \quad \sum_j^{3N} p_j = 0, \quad \sum_j^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U.$$

В ситуациях равновесия полная энергия изолированной системы U совпадает с внутренней термодинамической энергией E , так что функцию распределения следует записать в виде

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \quad (5.10)$$

Эта функция определяет микроканоническое распределение.

Изолированная система может находиться в неравновесии, хотя трудно представить это неравновесие стационарным; внутренние переменные, возникающие в процессе воздействия на систему, исчезают с течением времени. В случае, если бы можно было представить систему в стационарной неравновесной ситуации и было бы известно выражение для внутренней переменной через координаты и импульсы, функция распределения могла бы быть записана в виде

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta(U - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))\delta(\xi - \xi(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$$

В этом случае полная энергия изолированной системы U не совпадает с внутренней термодинамической энергией E , $U \geq E$.

5.3.2 Энтропия изолированной системы

Важнейшей термодинамической характеристикой термодинамической системы является энтропия S , о которой известно, что она имеет наибольшее значение в равновесном состоянии. По-видимому, Больцман (Sommerfeld, 1952) первый пришел к мысли сопоставить энтропию

с числом микросостояний системы и записать монотонную функцию

$$S = S(\Omega).$$

При этом энтропия рассматривается как экстенсивная величина, и для системы, состоящей из двух изолированных подсистем, должно выполняться соотношение

$$S = S_1 + S_2.$$

Предполагаем, что каждая из подсистем находится в равновесной ситуации.

При заданных значениях макроскопических параметров, микроскопическая ситуация каждой из подсистем характеризуется числами допустимых микросостояний

$$\Omega_1 = \Omega_1(N_1, E_1), \quad \Omega_2 = \Omega_2(N_2, E_2).$$

Число микросостояний составной системы $\Omega = \Omega_{12}$ зависит, очевидно, от условий объединения двух систем. Если системы изолированы друг от друга, то общее число микросостояний определяется произведением

$$\Omega = \Omega(N_1, N_2, E_1, E_2) = \Omega_1(N_1, E_1) \Omega_2(N_2, E_2). \quad (5.11)$$

Для случаев, когда системы не изолированы друг от друга, то есть допускается обмен частицами и энергией, следует записать другое соотношение

$$\Omega = \Omega(N_1 + N_2, E_1 + E_2) > \Omega_1(N_1, E_1) \Omega_2(N_2, E_2). \quad (5.12)$$

Рассматривая, что каждая из подсистем является большой системой, так что взаимодействием между системами можно пренебречь, что позволяет для составной системы принять соотношение (5.11), в силу аддитивности энтропии должно выполняться соотношение

$$S(\Omega) = S(\Omega_1 \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2).$$

Продифференцировав это уравнение по каждой из переменных, находим

$$\Omega_2 \frac{\partial S(\Omega)}{\partial \Omega} = \frac{\partial S(\Omega_1)}{\partial \Omega_1}, \quad \Omega_1 \frac{\partial S(\Omega)}{\partial \Omega} = \frac{\partial S(\Omega_2)}{\partial \Omega_2}.$$

Эти уравнения позволяют нам записать

$$\Omega_1 \frac{\partial S(\Omega_1)}{\partial \Omega_1} = \Omega_2 \frac{\partial S(\Omega_2)}{\partial \Omega_2} = \Omega \frac{\partial S(\Omega)}{\partial \Omega} = k,$$

где k является некоторой произвольной постоянной, так что для любой изолированной системы имеем

$$S(\Omega) = k \ln \Omega. \quad (5.13)$$

Соотношение между энтропией и числом состояний (термодинамическая вероятность) было установлено Больцманом (см. также обсуждение в восьмой главе, раздел 8.2.4).

В силу соотношения (5.2) может быть вычислена температура

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \quad (5.14)$$

Удобно считать энтропию безразмерной величиной и полагать $k = 1$, при этом температура измеряется энергетическими единицами.

5.4 Статистика закрытой системы

Закрытая система имеет постоянный состав, но энергия системы не постоянна; в тепловой форме энергия передаётся от системы к окружению и наоборот. Функция распределения для системы, находящейся в равновесии, может быть найдена по методу Гиббса (Gibbs, 1902) в общем виде, что позволяет указать универсальные выражения для термодинамических функций.

5.4.1 Каноническое распределение

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух термодинамических систем, причём одна из них помещена внутри другой системы, большей по сравнению с первой системой и называемой термостатом, что показано на рис. 5.1. Предполагается, что объединённая система изолирована и находится в равновесном состоянии, при температуре T , при этом точное значение энергии составной системы является суммой

$$E^0 = E + E_T = \text{const.}$$

Возможен обмен тепла между малой системой и термостатом, так что малая система является закрытой системой.

Вероятность для малой системы иметь некоторое фиксированное значение энергии E следует записать как

$$P_E = \frac{\Omega(E) \Omega_T(E_T)}{\Omega^0(E^0)}, \quad (5.15)$$

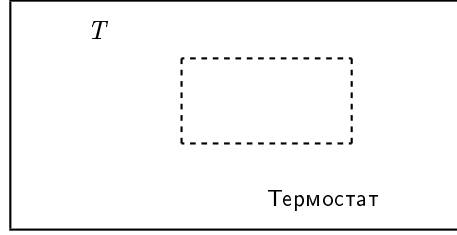


Рисунок 5.1 Схема ситуации

где $\Omega(E)$ и $\Omega_T(E_T)$ - числа микросостояний малой системы и термостата. Число микросостояний всей системы $\Omega^0(E^0)$ оказывается бóльшим, чем произведение чисел микросостояний подсистем при фиксированных значениях энергии малой системы и термостата E и E_T , соответственно,

$$\Omega^0(E^0) > \Omega(E) \Omega_T(E_T).$$

Состояния малой системы при заданном значении энергии E распределены по доступным ячейкам. В соответствии с выражением (5.6), вероятность того, что малая система имеет значение энергии E и находится в ячейке со специфическими значениями координат и импульса $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ записывается как

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Omega(E)} = \frac{\Omega_T(E_T)}{\Omega^0(E^0)}. \quad (5.16)$$

При этом предполагается, что есть только одна микореализация, принадлежащая ячейке с индексом $\mathbf{q}, \mathbf{p}$, то есть микросостояние является невырожденным.

Фиксированное значение энергии подсистемы E связано с со специфическими значениями координат и импульса $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ через функцию Гамильтона (5.4), так что записанные выше соотношения определяют вероятность

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega_T[E^0 - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})]}{\Omega^0(E^0)}.$$

Можно теперь использовать предположение, что рассматриваемая система является малой по сравнению с термостатом, что записываем

как $E \ll E_T$, и преобразовать записанное отношение, используя разложение

$$\ln \Omega_T[E^0 - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] = \ln \Omega_T(E^0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_T(E_T)}{\partial E_T} \right)_{E_T=E^0} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \dots$$

В силу соотношения (5.14)

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_T(E_T)}{\partial E_T} \right)_{E_T=E^0} = \frac{1}{T},$$

так что

$$\Omega_T(E_T) = \Omega_T(E^0) \exp \left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{T} \right) + \dots$$

Возвращаясь к выражению для вероятности (5.16), принимаем во внимание, что для термостата $\Omega_T(E^0) \approx \Omega^0(E^0)$, что определяет вероятность, что малая система имеет значение энергии E и находится в невырожденном микросостоянии, помеченном значениями $\mathbf{q}, \mathbf{p}$, в виде

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{T} \right). \quad (5.17)$$

Теперь мы можем перейти к функции плотности вероятности

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho[H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p}. \quad (5.18)$$

Преобразование определяет нормализованную функцию распределения вероятности

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z(T)} \exp \left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{T} \right), \quad Z(T) = \int \exp \left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{T} \right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (5.19)$$

Это – каноническое распределение для закрытой системы в равновесной ситуации, которое может быть также написано как распределение по значениям энергии

$$\rho(E) = \frac{1}{Z(E, T)} \exp \left(-\frac{E}{T} \right), \quad Z(E, T) = \int_{E=const} \exp \left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{T} \right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (5.20)$$

5.4.2 Термодинамические характеристики

Функция распределения вероятности позволяет вычислять термодинамические функции для ситуации равновесия как средние значения соответствующих величин и определить важные соотношения.

Внутренняя тепловая энергия E для равновесного состояния совпадает с полной внутренней энергией системы U и является, очевидно, средним значением энергии как функции координат и импульсов

$$E(t) = \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (5.21)$$

Согласно уравнению (5.13), энтропию при фиксированном значении энергии можно вычислить как среднее значение логарифма числа доступных микросостояний системы, что записывается

$$S = - \sum_E P_E \ln \frac{1}{\Omega(E)}.$$

Это выражение для энтропии термодинамической системы, в силу соотношения (5.18), может быть переписано в виде

$$S = - \sum P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = - \int \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (5.22)$$

В силу записанных выше определений энергии и энтропии, среднее значение логарифма функции распределения (5.19)

$$\int \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = - \ln Z(T) - \frac{1}{T} \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (5.23)$$

определяет соотношение

$$E - TS = -T \ln Z,$$

которое позволяет при сравнении с термодинамическим соотношением (5.2) определить выражение для свободной энергии

$$F = -T \ln Z. \quad (5.24)$$

Это определение, в силу известных термодинамических соотношений (5.2), позволяет свести вычисления всех термодинамических характеристик закрытой системы к вычислению статистического интеграла $Z(T)$

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

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

$$E = F + TS = T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T},$$

$$\mu^{(F)} = \frac{dF}{dN} = -T \frac{d \ln Z}{dN}. \quad (5.25)$$

Эти формулы унифицируют рассмотрение проблем для равновесных ситуаций, однако вычисление статистического интеграла для специфических систем, оказывается непростой задачей. Образцы вычислений могут быть найдены в учебниках (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976) и многочисленных публикациях.

5.5 Принцип максимальности энтропии

Равновесные и стационарные неравновесные состояния термодинамической системы оказываются выделенными состояниями (см. разделы 1.5 и 4.2): энтропия системы в этих состояниях имеет максимальное значение по отношению к изменению неконтролируемых внутренних переменных. Это утверждение можно рассматривать как принцип – эвристический принцип максимальности энтропии. Можно утверждать, что по отношению к любому отклонению функции распределения от формы, соответствующей равновесному или стационарному неравновесному состояниям, значение энтропии уменьшается. Это утверждение позволяет развить вариационный метод вычисления функции распределения, приемлемый как для систем в равновесии, так и для систем находящихся в стационарных неравновесных ситуациях.² В основе этого метода лежит определение энтропии системы через функцию распределения.

5.5.1 Классический функционал

В предыдущих разделах было продемонстрировано, что при некоторых допущениях выражение для энтропии замкнутой системы мо-

²Теория была развита Джэйнсом (Jaynes, 1957) при ссылке на теорию информации, и интерпретировалась, как метод максимизации информационной неопределённости или информационной энтропии. Теория также получила название *прогностической статистической механики*. Несмотря на наличие различных названий, следует заметить, что это не альтернативный подход или новая парадигма в статистической физике, но весьма полезный и практический вариационный метод, который унифицирует вычисления распределений вероятности для различных ситуаций.

жет быть написано в форме

$$S = - \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (5.26)$$

Результат относится к изолированным или закрытым термодинамическим системам в равновесных ситуациях. Полагаем, что выражение для энтропии любой термодинамической системы, в том числе и открытой системы, в равновесном или стационарном неравновесном состоянии записывается таким же образом. В этом разделе мы рассматриваем закрытую систему с определённым числом частиц в стационарном неравновесном состоянии. В этом случае удобно рассматривать локальную функцию распределения, которая также зависит от пространственной координаты $\mathbf{x}$, но не от времени $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{x})$, и искать функцию распределения из требования максимума вышеуказанной функции при некоторых дополнительных требованиях.

Ограничения в задаче о максимизации

Чтобы найти функцию распределения мы ищем точку экстремума энтропии, определённой выражением (5.26), при некоторых дополнительных требованиях. Удобно полагать, что искомая функция распределения $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, является нормированной на единицу

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1. \quad (5.27)$$

На систему налагается условие постоянства среднего значения полной энергии системы

$$\int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = U. \quad (5.28)$$

где $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ – функция Гамильтона, определяемая соотношением (5.4).

Кроме записанных выше соотношений, функция распределения неравновесной системы должна подчиняться некоторым другим ограничениям, которые следует выразить через некоторые комбинации микроскопических переменных. Например, рассматривая градиент температуры как внутреннюю переменную сложной системы, следует определить эту величину в терминах микроскопических переменных. Например, для идеального газа, при учёте соотношения $E = 3NT/2$, средняя температура в точке $\mathbf{x}$ определяется как

$$T(\mathbf{x}) = \frac{2}{3N} \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}.$$

Интегрирование по импульсам проводится без ограничений, а интегрирование по каждой из пространственных координат выполняется в пределах малых отрезков около значения $\mathbf{x}$. Иным образом можно представить это выражение, внося ограничения в функцию Гамильтона

$$T(\mathbf{x}) = \frac{2}{3N} \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{x}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}.$$

Дифференцирование этого соотношения определяет градиент температуры

$$\frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{2}{3N} \int \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{x})}{\partial x_j} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}.$$

Возможно, наибольшую трудность при рассмотрении стационарных неравновесных процессов представляет выражение переменных сложности через микроскопические переменные. Предполагая, что с этой задачей можно справиться для всех, интересующих нас, переменных сложности, записываем при заданных значениях внутренних переменных ограничения

$$\int B_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \xi_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, s. \quad (5.29)$$

Функция распределения

Мы обращаемся сейчас к случаю сложной системы, когда значения некоторых внутренних переменных отличны от нуля и фиксированы. Мы предполагаем, что функция распределения определяется экстремумом функции (5.26) с ограничениями (5.27) – (5.29). При использовании метода Лагранжа вместо условного экстремума функции (5.26) следует искать безусловный экстремум целевой функции

$$\begin{aligned} \Phi = & - \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} - \lambda_0 \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} - \\ & - \beta \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} - \sum_\alpha \lambda_\alpha \int B_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

где λ_0 , β и λ_α являются множителями Лагранжа.

Условие экстремума определяет функцию распределения в виде

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left(-1 - \lambda_0 - \beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_\alpha \lambda_\alpha B_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right).$$

Нормализация функции распределения (условие 5.27) определяет один из множителей

$$\exp(1 + \lambda_0) = \int \exp \left(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right) d\mathbf{q} d\mathbf{p},$$

так что функция распределения может быть написана в форме

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left(\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right), \quad (5.31)$$

где введена величина

$$\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) = -\ln \int \exp \left(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}, \quad (5.32)$$

которая позволяет вычислять средние значения полной энергии и переменных сложности

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \beta} = U, \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda_{\alpha}} = \xi_{\alpha}. \quad (5.33)$$

Эти соотношения позволяют определять множители как функция переменных сложности и энергии

$$\beta = \beta(U, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \quad \lambda_{\alpha} = \lambda_{\alpha}(U, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s). \quad (5.34)$$

Термодинамические характеристики

Обращаясь теперь к определению термодинамических характеристик системы, заметим, прежде всего, что среднее значение функции Гамильтона является термодинамической полной энергией системы

$$U = \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (5.35)$$

Среднее значение логарифма функции распределения

$$\ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$$

определяет энтропию

$$S = -\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) + \beta U + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \xi_{\alpha}. \quad (5.36)$$

Сравнение этой формулы с термодинамическим соотношением (5.2) позволяет определить свободную энергию и температуру системы

$$F = T \left(\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \xi_{\alpha} \right), \quad T = \frac{1}{\beta}. \quad (5.37)$$

Свободная энергия является функцией переменных сложности и температуры, так что, используя соотношения (5.33), можно записать полный дифференциал свободной энергии

$$dF = \left(\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \xi_{\alpha} - \frac{U}{T} \right) dT - T \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} d\xi_{\alpha}.$$

В соответствии с термодинамическим отношением (5.2), выражение (со знаком минус) в больших круглых скобках совпадает с энтропией (5.36). Величины $-T\lambda_1, -T\lambda_2, \dots, -T\lambda_s$ являются термодинамическими силами.

Таким образом, свободная энергия вычисляется по величине Γ , которая является статистическим интегралом. Остальные термодинамические характеристики сложной системы могут быть определены по известным термодинамическим соотношениям (5.2). Эти формулы унифицируют проблему, однако вычисление статистического интеграла (5.32) для специфических систем оказывается трудной проблемой. Еще более сложной проблемой является нахождение выражений для внутренних переменных в микроскопических терминах.

5.5.2 Нетрадиционные функционалы

Вычисление функции распределения основывается на выражении для энтропии, которое играет роль производящего функционала для нахождения распределения вероятности. Хотя используемое выражение для энтропии основано на некоторых теоретических соображениях (см. рассуждения в седьмой главе), в конечном счете, построение оправдывается эмпирикой. Используемый метод оказывается не применим для очень малых систем. Существуют также системы со сложным типом структуры: рекурсивно-подобные структуры или системы с пространственными корреляциями дальнего действия, или специфические долговременные (замороженные) корреляции, к которым неприменимы классические представления. Так, существуют определенные области неприменимости чрезвычайно успешной во многих отношениях статистической интерпретации физической действительности, свя-

занной с функционалом (5.26). Можно предположить, что в этих случаях выражение для энтропии имеет другой вид.

Таким образом, появляется необходимость в изменении выражения для энтропии, которую всегда следует интерпретировать как истинную физическую энтропию термодинамической системы. Первое и, возможно наиболее известное обобщение функционала для энтропии было предложено Цалисом (Tsallis, 1988)

$$S = - \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})^{q-1} - 1}{q-1} d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (5.38)$$

Величина q может принимать положительные значения. Предельное выражение для энтропии при $q \rightarrow 1$ совпадает с выражением (5.26).

Функционал для энтропии (5.38) с необходимыми ограничениями может быть использован для определения функции распределения и вычисления термодинамических свойств физической системы.

Кроме указанного выше, возможны и исследованы различные функционалы для энтропии (Luzzi et al, 2001), которые приводят к возможной статистической интерпретации термодинамической системы. Будучи производящим функционалом функции распределения вероятности, процедура даёт начало специфическим формам статистики. Важно при этом следить, чтобы термодинамические соотношения оставались ненарушенными. Не вполне понятно, должна ли энтропия всегда быть аддитивной величиной.

5.6 Заключительные замечания

Обратим внимание, что наиболее общий случай, который может быть пока исследован методом статистической физики – это термодинамическая система в стационарном неравновесном состоянии, когда внутренние переменные сложности присутствуют и имеют постоянные значения. Остаётся проблема распространения метода для рассмотрения нестационарных процессов и открытых систем. В случае открытых систем, когда число частиц в системе не постоянно, функция Гамильтона должна быть сконструирована специальным образом, чтобы учесть условие постоянства среднего числа частиц.

Статистическая физика в некоторых случаях (далеко не во всех) дает молекулярную интерпретацию термодинамических величин, но, однако, нельзя сказать, как это иногда утверждается, что статистическая физика является фундаментом термодинамики. Термодинами-

ческие принципы формулируются независимо и, фактически, лежат в основе рассмотрения.

Литература

- Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. (1973) *Механика, Третье издание*. Наука: Главная редакция физико-математической литературы, Москва. Перевод: L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Mechanics, 2nd ed.* Pergamon, Oxford, 1969.
- Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. (1976) *Статистическая физика: Часть 1*. Наука: Главная редакция физико-математической литературы, Москва. Перевод: L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics, 2nd ed.* Pergamon, Oxford, 1969.
- Jaynes E.T. (1957) Information theory and statistical mechanics. *Phys.Rev.* 106 (4) 620-630 and 108 (2) 171-190.
- Gibbs J.W. (1902) *Elementary principles in statistical mechanics: Development with special reference to the rational foundations of thermodynamics*. Yale University Press, New Haven.
- Luzzi R., Vasconcellos A.R. and Ramos J.G. (2001) A nonequilibrium statistical ensemble formalism, MaxEnt-NESOM: basic concepts, construction, application, open questions and criticism. *Int. J. Mod. Phys. B* 14, 3089 - 3264. Also: cond-matt - 9909160 (<http://xxx.lanl.gov>)
- Sommerfeld A. (1952) *Thermodynamik und Statistik – Vorlesungen uber theoretische Physik Band 5*, Herausgegeben von Fritz Bopp und Josef Meixner. Diederichsche Verlagsbuchhandlung. Translation: Arnold Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics – Lectures on Theoretical Physics Volume V*, edited by F. Bopp and J. Meixner, and translated by J. Kestin Academic Press, 1964. Перевод: А. Зоммерфельд, *Термодинамика и статистическая физика*, Изд. иностранной литературы, Москва, 1955.
- Tsallis C. (1988) Possible generalization of Boltzmann-Gibbs entropy. *J. Stat. Phys.* 52, 479.