

Лекция 8

Термодинамика и статистическая физика

Введение. Общее определение термодинамической вероятности. Представление Эйнштейна. Вычисление термодинамической вероятности. Понятие о статистиках Больцмана; Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака. Метод Гиббса. Три метода выбора ансамбля. Вычисление энтропии

Исторически статистическая механика возникла как из настойчивых попыток глубже понять смысл второго начала термодинамики, что и было достигнуто трудами **Максвелла, Гиббса, Больцмана и Смолуховского** – четырёх корифеев статистической механики.

Оказалось, что, точно изображая картину молекулярных процессов, можно указать величину, зависящую от положения частиц в пространстве и от их скоростей и определяющую состояние ТС точно так же, как определяется изменение состояния системы энтропией, т.е. при необратимых процессах в изолированной системе возрастающую, а при процессах обратимых – остающуюся без изменения. Эта величина и получила название **термодинамической вероятности состояния** тела W .

$$k = 1,3806488 (13) \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Существуют различные статистики (классическая и квантовая), различающиеся исходными принципами в подсчете вероятности.

Второе начало термодинамики в формулировке Больцмана:

Природа стремится от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным

Уравнение (1) позволяет вычислить энтропию, если известно молекулярное строение термодинамической системы

Введение

Статистическая механика и термодинамика – науки родственные; предмет изучения этих наук – един. Такие термодинамические понятия, как теплота, энтропия, температура – имеют статистический смысл. Известно также, что применимость термодинамики ограничена так же, как и применимость статистики, необходимостью, чтобы каждое изучаемое тело содержало достаточно большое число частиц. Термодинамика исходит из двух начал, статистика исходит из законов механики и теории вероятности. Мостом между этими двумя дисциплинами является соотношение между энтропией и термодинамической вероятностью состояния.

$$S = k \ln W \quad (1)$$

Законность этого уравнения была строго доказана Больцманом в виде H -теоремы только для идеально газовых систем, где термодинамические вероятности состояния частей системы являются независимыми и не подлежат просто умножению при определении вероятности существования системы как целого.

Направление какого-либо процесса, предсказываемое термодинамикой как обязательное, статистическая механика расценивает только как наиболее вероятное, допуская возможность противоположного направления процесса.

Общее определение термодинамической вероятности

К определению термодинамической вероятности в статистике подходят следующим образом. Прежде всего, устанавливают разграничение макро- и микросостояний.

Под **макросостояниями** понимают любое состояние, которое задано с указанием плотности, энергии и других параметров для всех термодинамически малых участков системы.

Под **микросостояниями** понимают любые состояния системы, которые совершенно точно или почти точно определены указанием для каждой молекулы системы положения в пространстве этой молекулы и ее скорости. Т.о., понятие микросостояния является более широким в том смысле, что **любое микросостояние в то же время можно рассматривать как реализацию некоторого макросостояния**; при этом можно отвлекаться от точного описания положения и скоростей и ограничиться фиксированием термодинамических параметров (т.е. усредненных значений) для малых участков системы. Очевидно, что одно и то же значение термодинамических параметров в элементарном участке системы может получиться при различных положениях и скоростях молекул. **Следовательно, одному макросостоянию отвечает ряд микросостояний.**

Определение понятий микро- и макро состояний может быть различным, с чем связаны различные направления в статистической механике.

Естественно **определить термодинамическую вероятность** макросостояния **по числу тех микросостояний, которые реализуют данное макросостояние**. Однако если микросостояние задано совершенно точным указанием координат и скоростей каждой молекулы, то совокупность микросостояний, отвечающих данному макро состоянию, представит собой несчетное множество – континуум. Тогда такое определение окажется неприменимым. Следовательно, необходимо ввести такое условие, которое сделало бы число микросостояний счетным.

Условимся состояние каждой молекулы изображать точкой в шестимерном пространстве, в котором имеются три оси отсчета координат x, y, z и три оси отсчета скоростей v_x, v_y, v_z

Это – так называемое **фазовое пространство**. По соображениям математического удобства для характеристики состояния молекулы обычно берут не компоненты вектора скорости, а компоненты количества движения (импульса) p_x, p_y, p_z

Представим себе шестимерное пространство с элементарными шестимерными ячейками $dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z$

Фундаментальной гипотезой, позволяющей строго обосновать понятие термодинамической вероятности, является положение, что все микросостояния являются равновероятными с математической точки зрения. Это означает, что при длительном рассмотрении данной физической системы, подчиненной определенным неизменным макроскопическим условиям, вероятность застать эту систему в определенном микросостоянии одинаково велика для всех возможных микросостояний! **Следовательно, с течением времени система должна пройти через все микросостояния, отвечающие заданным макроскопическим условиям**. Это положение носит название **эргодической гипотезы**.

Вычисление термодинамических вероятностей показывает, что термодинамическая вероятность равновесного состояния для обычных термодинамических систем оказывается всегда гораздо большей величиной, чем сумма термодинамических вероятностей всех возможных неравновесных состояний

$$W_{eq} \gg \sum_{(all)} W_{ir}$$

Чтобы вместо континуума иметь счетное множество, при характеристике микросостояния будем указывать, что данная молекула находится в такой-то ячейке фазового пространства, т.е. ее координаты заключены в пределах от x до $x+dx$, от y до $y+dy, \dots$

Объем фазовой ячейки в шестимерном пространстве

$$H = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (2)$$

Геремещение молекулы внутри фазовой ячейки не рассматриваем как микросостояния.

В этом случае каждое макросостояние может быть реализовано посредством определенного числа микросостояний. Это и есть **термодинамическая вероятность** или **статистический вес** макросостояния. Термодинамическая вероятность – это большое число, всегда целое!. Математическая вероятность – дробь – отношение числа случаев, благоприятствующих событию, к общему числу равновозможных случаев.

Сопоставляя эти две величины, следует термодинамическую вероятность считать величиной относительной, указывающей, во сколько раз математическая вероятность рассматриваемого макросостояния больше, чем математическая вероятность другого стандартного макросостояния: такого макросостояния, которому отвечает только одно микросостояние:

$$W = \frac{P}{P_0}$$

Представление Эйнштейна

Возьмем какую-нибудь систему и будем следить за развитием этой системы во времени, т.е. за теми изменениями, которые самопроизвольно вследствие молекулярных движений приводят к изменению макроскопического состояния. Макросостояния, которые будет проходить система, обозначим как 1,2,3,... Допустим, что наблюдение производится достаточно длительный промежуток времени. Промежутки времени, в течение которых будут существовать указанные состояния обозначим как

$$\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$$

Под этими промежутками следует понимать общее время существования состояний (система может к ним возвращаться). По предложению Эйнштейна под термодинамической вероятностью следует понимать отношение длительности осуществления данного макросостояния к общей длительности наблюдения

$$W_i = \frac{\tau_i}{\tau}, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

Определение, предложенное Эйнштейном, не получило математического развития.

Вычисление термодинамической вероятности

В зависимости от принятой методики подсчета микросостояний выделяют статистику классическую и статистику квантовую. Другое деление – комбинаторная статистика (**метод Больцмана**) и метод ансамблей (**метод Гиббса**).

В комбинаторной статистике для подсчета микросостояний пользуются непосредственно законами теории вероятностей. Здесь существуют разные подходы к пониманию возможных и различимых микросостояний. В связи с этим имеются три выражения для термодинамической вероятности: 1) **Больцмана**; 2) **Бозе – Эйнштейна**; 3) **Ферми – Дирака**.

В статистике, построенной по методу Больцмана, числа микросостояний определяют термодинамическую вероятность каждого макросостояния. Если в рассматриваемой системе общее число молекул есть N , то число всех возможных перестановок мест этих молекул с учетом перехода молекул в соседние ячейки и перемещения молекул внутри ячеек есть $N!$. Для определения термодинамической вероятности мы должны исключить те перестановки, которые могут быть получены обменом мест внутри ячеек. В результате:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!...} \quad (3)$$

Выясним, какую роль в расчете вероятности играет объем ячеек в фазовом пространстве. Оказывается, что если производить расчет термодинамической вероятности и энтропии по формуле Больцмана, то размер ячейки хотя и сказывается на результате, но влияет только на аддитивную постоянную энтропии, так что если сопоставить рассматриваемое состояние с некоторым стандартным

$$S - S_0 = k \ln \left(\frac{W}{W_0} \right), \quad (4)$$

то получим, что отношение вероятностей и прирост энтропии при переходе от стандартного состояния в рассматриваемое от размера ячейки не зависят.

Поэтому проблема величины ячейки фазового пространства для классической статистики не существенна.

Иначе обстоит дело, когда мы переходим к квантовой теории, где по принципиальным соображениям фазовой ячейке должен быть приписан вполне определенный размер. Фазовая ячейка должна быть взята весьма малой, имеющей объем

$$H = h^3$$

В связи с этим возникают трудности, которые приводят к необходимости новой трактовки микросостояний.

Термодинамически равновесное состояние является наивероятнейшим.

Для газа наивероятнейшим распределением частиц по фазовым ячейкам в аспекте классической статистики является то состояние, когда молекулы газа занимают предоставленный им объем с равномерной плотностью и когда скорости молекул распределены по **закону Максвелла**:

$$N_V = A \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) V^2 dV$$
$$A = 4\pi N \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3}$$

В случае наличия поля тяжести или другого поля, наивероятнейшее распределение молекул газа определяется **e-теоремой Больцмана**

$$N = N_0 \exp \left(-\frac{\varphi - \varphi_0}{kT} \right)$$

где N и N_0 – числа молекул в единице объема в тех участках газа, где молекулы газа имеют потенциальную энергию φ и φ_0 .

Больцмановское понимание микросостояния не является единственным.

Ему можно противопоставить микросостояния по Бозе и Эйнштейну и по Ферми и Дираку. Остановимся на упрощенных представлениях

Пусть имеется некоторый объем газа. Состояние каждой молекулы изображается точкой в шестимерном фазовом пространстве. **При нагревании газа** объем фазового пространства, допустимый для каждой данной молекулы, будет расти в связи с тем, что будет расти ее энергия. Тогда для высоких температур число ячеек в фазовом пространстве окажется значительно превышающим число молекул.

При некоторой температуре **доминирующими распределениями** окажутся такие, когда большая часть ячеек пустует, а в наиболее «счастливых» фазовых ячейках находится по одной молекуле.

Когда число фазовых ячеек благодаря увеличению энергии значительно превышает число молекул и в большинстве ячеек молекул – нуль, то термодинамическая вероятность становится равной **$N!$** (см. формулу (3))

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!...} \quad (3)$$

В этом случае энтропия оказывается независимой от температуры.

Следовательно, нужно ввести изменения в подсчет микросостояний, реализующих данное макросостояние.

В статистике Бозе частицы считаются неразличимыми. Поэтому при подсчете микросостояний не приходится учитывать взаимных перемещений частиц из одной ячейки в другую; такая перестановка не меняет микросостояния. Далее, учитывая, что объем фазовой ячейки мал, мы должны признать, что для характеристики макросостояния излишне учитывать распределение молекул по ячейкам; достаточно указать, как распределены молекулы по более или менее крупным участкам фазового пространства (под участком понимается некоторое число смежных ячеек).

В трактовке Больцмана мы, задав макросостояние, мы не учитываем перемещения частиц внутри ячейки, но зато учитываем перестановки частиц между ячейками, считая молекулы различимыми. Теперь же при подсчете микросостояний нужно учесть возможные **перераспределения частиц внутри участков по ячейкам**, из которых складывается участок, но подсчет проводить в предположении, что частицы неразличимы (т.е., перестановки во внимание не принимаются).

Если число ячеек, из которых складывается i -й участок фазового пространства, есть Y_i , а число молекул в нем для интересующего нас макросостояния будет N_i , то

$$W = \prod_i \frac{(N_i + (Y_i - 1))!}{N_i! (Y_i - 1)!} \quad (4)$$

Метод Гиббса

В методе Гиббса пользуются не шестимерным фазовым пространством, а пространством $6N$ измерений, где N - число молекул в системе. $3N$ осей фазового пространства служат для изображения координат молекул, столько же – для изображения импульсов. Зная положение фазовой точки, можно судить о пространственном расположении всех N молекул. Любое изменение состояния в Гиббсовском пространстве изображается движением фазовой точки по некоторой траектории, которая может быть предсказана законами механики.

Сущность метода заключается в том, что вместо изучения одной системы рассматривают одновременно весьма большое число тождественных t -д систем.

Так же, как и в комбинаторном методе, все пространство разбивается на ячейки.

Решающую роль здесь играет выбор системы, подлежащих изучению.

Идея заключается в том, чтобы **единовременно отобразить во взятом ансамбле историю интересующей системы в разные этапы ее развития**. Согласно эргодической гипотезе, система рано или поздно пройдет чрез все возможные состояния. Поэтому при должном выборе ансамбля мы будем иметь как бы фотографии одной системы в различные моменты ее истории.

Подсчет термодинамической вероятности по **Ферми-Дираку** производится на иных принципиальных основаниях. В основе концепции Ферми лежит **принцип Паули**, согласно которому в ячейке фазового пространства или не имеется молекул или имеется максимум одна молекула (частицы неразличимы!). **При понижении температуры** частицы занимают ячейки низших энергетических уровней. По статистике Ферми-Дирака все эти низшие уровни окажутся занятыми, когда в каждой из них будет находиться по одной молекуле. Тогда дальнейшее убывание энергии термодинамической системы окажется невозможным.

Т.е., **по статистике Ферми-Дирака** при понижении температуры до абсолютного нуля энергия термодинамической системы (в частности, и идеального газа) не стремится к нулю, но убывает до некоторого вполне определенного значения. **По статистике Бозе-Эйнштейна** энергия системы делается равной нулю несколько раньше, чем упадет до нуля температура.

По статистике Ферми-Дирака общее число микрораспределений, реализующих макросостояние, заданное числами частиц в фазовых участках выражается формулой

$$W = \prod_i \frac{Y_i!}{N_i! (Y_i - N_i)!} \quad (5)$$

Существуют три ветви статистической механики, основанные на методе Гиббса, или **три метода выбора ансамбля**.

1. По предложению Гиббса, ансамбль должен быть выбран так, чтобы в него входили системы со всевозможными значениями энергии. Точки, изображающие такой ансамбль, будут заполнять различные участки определенного объема фазового пространства. Но для продуктивного использования такого ансамбля нужно принять некоторое соглашение о распределении систем по значениям энергии. Гиббс показал, что наиболее простым в этом случае (в смысле вывода следствий) является так называемый **канонический ансамбль**, когда плотность распределения систем по значениям энергии задается формулой

$$\rho = N \exp\left(\frac{F - U}{kT}\right) \quad (6)$$

Эта формула является определением канонического ансамбля, или, что то же самое, - канонического множества. Произведение плотности распределения на элемент объема $6N$ -мерного пространства определяет число систем в ансамбле с энергией, близкой к U , состояние которых изображается точками, расположенными в объеме.

В каноническом ансамбле представлены системы с самыми разнообразными значениями энергии, от самых малых до весьма больших. Но, с другой стороны, подавляющее большинство систем канонического ансамбля имеет энергии, весьма близко лежащие друг к другу. Преобладают системы, энергия которых лежит в пределах от U до $U+dU$.

При втором способе рассмотрения берут так называемый микроканонический ансамбль Гиббса, под которым понимают собрание тождественных систем с энергиями, строго лежащими в пределах от U до $U+dU$. В этом случае все фазовые точки, изображающие микроканонический ансамбль, лежат в бесконечно тонком слое $6N$ –мерного пространства.

В третьем способе рассмотрения берут системы с совершенно одинаковыми значениями энергии. Такой ансамбль называется ансамблем Эренфеста (он и ввел его в рассмотрение). В этом случае все фазовые точки лежат на некоторой гиперповерхности $6N$ –мерного пространства и при развитии системы движутся, не покидая поверхности.

Представление об ансамбле связывается с понятием термодинамической вероятности следующим образом: объем элемента фазового пространства, выделенный между двумя гиперповерхностями U и $U+dU$, для случая канонического распределения Гиббса равен произведению термодинамической вероятности («плотности вероятности») на дифференциал энергии dU . Таким образом, термодинамическая вероятность какого-либо состояния измеряется величиной того объема фазового пространства, в котором расположены точки, изображающие интересующее нас состояние системы.

Преобразуем эту формулу так, чтобы не иметь дела с малоудобным расчетом факториалов. Для этого воспользуемся теоремой Стирлинга, согласно которой, если пренебречь множителем, близким к единице при больших N , то

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \quad (7)$$

Используя это соотношение и учитывая, что сумма частиц во всех энергетических состояниях (на всех энергетических уровнях) равна общему числу частиц, а также пренебрегая малым по порядку величины фактором

$$\frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{2\pi N_1} \sqrt{2\pi N_2} \dots}$$

получим

$$W = \frac{1}{\left(\frac{N_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N_2}{N}\right)^{N_2} \left(\frac{N_3}{N}\right)^{N_3} \dots} \quad (8)$$

$\frac{N_i}{N}$ относительные доли частиц, находящихся на 1,2,3... энергетических уровнях.

Вычисление энтропии

Как мы видели, имеется несколько принципиально различных определений термодинамической вероятности. Можно, однако, выбрать такой ход рассуждений, который окажется в равной мере пригодным для всех определений термодинамической вероятности.

Будем исходить из Больцмановского понимания термодинамической вероятности, однако свяжем это понимание с распределением частиц не по ячейкам фазового объема, а по энергетическим уровням

Пусть для частиц изучаемой системы имеется возможность занять один из энергетических уровней

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_j, \dots$$

Допустим, что в интересующем нас макросостоянии энергетический уровень ε_1 имеет N_1 частиц, энергетический уровень ε_2 - N_2 частиц и т.д. По Больцману макроскопическая вероятность такого макрораспределения выражается формулой

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

Воспользуемся формулой (1):

$$S = -k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N} \quad (9)$$

Если под S мы будем понимать энтропию одного моля вещества, то

$$S = -R \sum_i \left(\frac{N_i}{N}\right) \ln \left(\frac{N_i}{N}\right) \quad (10)$$

$$\sum_i N_i = N$$



БОЛЬЦМАН (Boltzmann), Людвиг

20 февраля 1844 г. – 5 сентября 1906 г

Австрийский физик Людвиг Больцман родился в Вене в семье служащего. По окончании гимназии в Линце он поступил в Венский университет, где учился у Й. Стефана и Й. Лошмидта. В 1866 г. Больцман защитил докторскую диссертацию, работал ассистентом у Стефана, затем стал приват-доцентом Венского университета. Профессор теоретической физики университета в Граце (1869–1873), профессор математики в Венском университете (1873–1876), профессор экспериментальной физики университета в Граце (1876–1889). В 1889–1894 гг. занимал кафедру теоретической физики в Мюнхене, в 1894–1900 гг. в Вене, в 1900–1902 гг. в Лейпциге, а затем снова в Вене.

Научные интересы Больцман охватывали почти все области физики (и ряд областей математики). Автор работ по математике, механике, гидродинамике, теории упругости, теории электромагнитного поля, оптике, термодинамике и кинетической теории газов. Однако наибольшее значение имеют работы Больцман по кинетической теории газов и статистическому обоснованию термодинамики. В 1869–1872 гг. он провёл важнейшие исследования в области кинетической теории газов, вывел закон распределения молекул газа по скоростям, обобщив распределения Дж.К.Максвелла на случай, когда на газ действуют внешние силы (статистика Больцмана). Формула равновесного больцмановского распределения послужила основой классической статистической физики. В 1872 г., применив статистические методы к кинетической теории газов, вывел основное кинетическое уравнение газов. Установил фундаментальное соотношение между энтропией физической системы и вероятностью её состояния, доказал статистический характер второго начала термодинамики, что указало на несостоятельность гипотезы «тепловой смерти» Вселенной. «Исследования Больцмана заложили основу термодинамики необратимых процессов.