

Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка

МЕТОДИКА РОЗГЛЯДУ РОЗПОДІЛУ ГІББСА В СТАТИСТИЧНІЙ ТЕРМОДИНАМІЦІ

В статті аналізуються існуючі методики викладення основи статистичної фізики – розподілу Гіббса й пропонується авторська методика.

Ключові слова: метод Гіббса, термодинамічна ймовірність, канонічний розподіл, статистична сума.

Основою сучасної статистичної фізики є розподіл Гіббса, який дозволяє (принаймні в принципі) оцінити ймовірність того чи іншого стану термодинамічної системи. Від розуміння студентами основи статистичної фізики залежить рівень засвоєння предмета та можливість і здатність використовувати статистичні методи в своїй діяльності. Тому методика викладення теми «Розподіл Гіббса» в лекційному курсі та в навчальних посібниках набуває особливої уваги.

Аналіз літературних джерел (навчальних посібників та монографій) показує, що в питанні про постулати Гіббса існують різні, навіть протилежні, підходи. Так, Кіттель Ч. і В.Г. Левіч у якості вихідного постулату приймаються постулат про мікροканонічний розподіл, із якого одержують канонічний розподіл. Л.Д. Ландау, навпаки, розглядає канонічний розподіл як основу статистичного методу. Але вказані автори, як і багато інших, не могли врахувати сучасні тенденції в розвитку освіти – перенесення центру ваги в навчальному процесі на самостійну роботу студентів і пов'язану з цим необхідність детальних математичних викладень, обґрунтувань і пояснень. Тому, для забезпечення можливості самостійного опрацювання, потрібно детально описати усі тонкощі розгляду основ методу Гіббса. Ми, на основі

аналізу літератури й власного досвіду, пропонуємо це робити наступним чином.

Розглянемо спочатку найбільш простий випадок – повністю ізольована система. Розподіл, що відповідає цьому випадку називається мікроканонічним.

Будь-який процес в системі відбувається в результаті руху і взаємодії структурних елементів, які надалі будемо називати молекулами. Причому для простоти молекули будемо розглядати як матеріальні точки, які не мають внутрішньої структури (це не звужує загальність подальших міркувань). Стан кожної такої структурної частинки системи визначається лише її положенням у системі і тим, як вона рухається, тобто – її координатами (x, y, z) та проєкціями імпульсу (p_x, p_y, p_z), або квантовими числами – у тому випадку, коли систему потрібно розглядати не з позицій класичної, а з позицій квантової фізики. Молекул координати та проєкції імпульсу (квантові стани) окремих молекул змінюються. Отже, даному макростану (як рівноважному, так і не рівноважному) відповідає велике число мікростанів. Причому ці мікростани не мають переваги один над одним, тобто вони наступають з однаковою частотою. Таким чином, із найзагальніших положень статистичної фізики витікає постулат:

- всі мікростани системи, які сумісні з її макростаном, абсолютно рівноймовірні;

- ймовірність заданого макростану буде пропорційна термодинамічній ймовірності (кратності виродження):

$$\omega \sim g$$

Даний постулат можна розглядати як постулат про мікроканонічний розподіл.

Оскільки енергія замкнутої системи постійна, то функція розподілу та ймовірність буде відмінна від нуля лише в точці $E = E_0$.

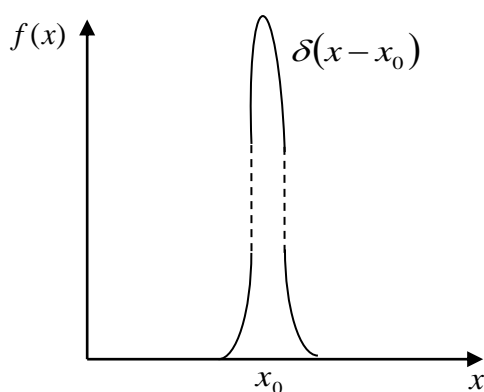
Мікроканонічний розподіл можна представити математично через δ -

функцію Дірака:

$$\omega(E) = C\delta(E - E_0),$$
$$\delta(E - E_0) = \begin{cases} 0, & E \neq E_0; \\ +\infty, & E = E_0. \end{cases}$$

де C – константа нормування.

Реальні макроскопічні системи не можуть бути абсолютно замкнутими і їх енергія коливається в деяких межах від E до $E+dE$ в околі E_0 . Тому функція розподілу зазнає деяке розмиття (рис. 1).



*Рис. 1.
Схематичний
графік
мікроканонічного
розподілу*

Площа під цією кривою за умовою нормування дорівнює одиниці і оскільки область розмиття dE дуже мала, то крива має дуже гострий пік, зобразити який в масштабі неможливо. Із сказаного зрозуміло, що система практично завжди знаходиться в станах, що відповідають максимуму кривої. Стани, в яких енергія істотно відрізняється від E_0 , малоімовірні і практично не зустрічаються.

Зрозуміло, що викладений тут мікроканонічний розподіл не можна розглядати як доведення рівномірності квантових станів. Це дійсно вихідний постулат, який базується на фізично правдоподібних міркуваннях, висновки з якого підтверджуються досвідом.

В природі немає абсолютно ізольованих систем. Ми зазвичай розглядаємо системи, виділені яким-небудь чином із навколишнього середовища. При цьому можливі як обмін енергією, так і обмін частинками з навколишнім середовищем. Зрозуміло, що для такої системи мікроканонічний розподіл не можна застосовувати. У такому випадку будемо діяти наступним чином.

Квантову систему (A), що вивчається, і навколишнє середовище (B), тобто тіла, з якими наша система яким-небудь чином взаємодіє (обмінюється енергією і частинками), вважатимемо підсистемами деякої великої ізольованої системи ($A+B$) (рис. 2).

Причому загальна кількість частинок і сумарна енергія об'єднаної системи постійні: $N = \text{const}$, $E = \text{const}$. У реальному випадку будь-яка вибрана система A знаходиться в оточенні великої кількості зрівняних з нею за розмірами інших систем, які, разом узяті, ми назвали підсистемою B , тоді $n \ll N$ і $E_i \ll E$. Оскільки дана підсистема A знаходиться в рівновазі з незрівнянно більшою підсистемою B , то останню часто називають термостатом. Крім того, енергія кожної підсистеми буде пропорційна кількості частинок, а енергія взаємодії підсистем буде пропорційна кількості частинок на межі, що їх розділяє і, оскільки це число мале в порівнянні з числом частинок у підсистемах, то можна вважати, що підсистеми A і B статистично незалежні, тобто з одного боку взаємодією (обмін частинками і енергією) ми в даний момент нехтуємо, а з іншого – ця взаємодія, врешті-решт, призводить до зміни енергії та кількості частинок підсистем. Наше завдання знайти ймовірність застати підсистему A в стані з заданою енергією E_i і заданою кількістю частинок n .

Нехай ймовірність того, що підсистема A знаходиться в стані з енергією E_i і числом частинок n буде ω_A , ймовірність того, що термостат B знаходиться в стані з енергією $(E - E_i)$ і числом частинок $(N - n)$ дорівнює ω_T . Оскільки підсистеми A і B незалежні і їх стан зумовлює стан об'єднаної системи з ймовірністю $\omega_{(E,N)}$, то за відомою теоремою про добуток ймовірностей та мікроканонічного розподілу, який справедливий до об'єднаної системи, можна записати:

$$\omega_{(E,N)} = \omega_A \omega_T \sim g_{(E,N)} \quad (\text{I})$$

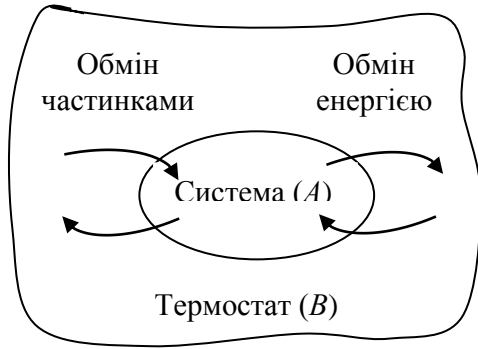


Рис. 2. Система в термостаті

Кратність виродження всієї системи $g_{(E,N)}$, як мультиплікативна величина, визначається через кількість квантових станів системи A і термостата B співвідношенням:

$$g_{(E,N)} = g_{A(E_i,n)} \cdot g_{T(E-E_i,N-n)}, \quad (\text{II})$$

тому можемо записати:

$$\omega_A \omega_T \sim g_{A(E_i,n)} \cdot g_{T(E-E_i,N-n)}. \quad (\text{III})$$

Підсистема A (що є предметом дослідження), як наголошувалося, в реальних випадках завжди набагато менша за своє оточення. Тому зміна стану системи A (тобто зміна ω_A) майже не змінить стану термостата (але не навпаки), тобто можна приблизно вважати: $\omega_T \approx const$.

Тоді, вводячи в (III) коефіцієнт пропорційності, до якого увійде й $\omega_T \approx const$, одержимо:

$$\omega_T = C g_{A(E_i,n)} \cdot g_{T(E-E_i,N-n)}. \quad (\text{IV})$$

У правій частині цього виразу множник $g_{T(E-E_i,N-n)}$ залежить від енергії та кількості частинок термостата, про який відомо лише те, що його енергія й кількість частинок набагато більші відповідних величин системи A . Для того, щоб всі величини у виразі (IV) відносилися лише до досліджуваної системи A , цей множник потрібно виразити через E_i і n . Якби кратність виродження термостату була звичайною математичною функцією і не мала певних властивостей (мультиплікативності), то з урахуванням того, що $E_i \ll E$ і

$n \ll N$, її можна було б розкласти в ряд по ступенях малої величини E_i і n , і обмежитися першими членами ряду:

$$g_{T(E-E_i, N-n)} \approx g_{T(E, n)} - E_i \left. \frac{\partial g_T}{\partial E} \right|_{E_i=0} - n \left. \frac{\partial g_T}{\partial n} \right|_{n=0} - \dots \quad (\text{V})$$

В цьому виразі вже немає членів, які залежать від кількості частинок і енергії термостата. Але насправді такий розклад в ряд робити не можна, оскільки енергія й кількість частинок у правій частині – адитивні величини, а ліва частина – мультиплікативна величина, тобто ліва й права частина (V) не володіють однаковими властивостями. Тому представимо величину $g_{T(E-E_i, N-n)}$ у вигляді:

$$g_T(E - E_i, N - n) = e^{\sigma(E-E_i, N-n)}, \quad (\text{VI})$$

де $\sigma_{(E-E_i, N-n)} \geq 0$ нова функція тих же аргументів. Це завжди можна зробити, оскільки $g_{T(E-E_i, N-n)} \geq 1$. Тоді нова функція буде дорівнювати:

$$\sigma_{(E-E_i, N-n)} = \ln g_{T(E-E_i, N-n)}.$$

Вона є адитивною і її розкладемо в ряд за малими величинами E_i та n .

Обмежившись першими членами розкладу, одержимо:

$$\sigma_{(E-E_i, N-n)} \approx \sigma_{(E, N)} - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E_i=0} E_i - n \left. \frac{\partial \sigma}{\partial n} \right|_{n=0} - \dots \quad (\text{VII})$$

Вводячи позначення:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E_i=0} = \frac{1}{\theta}, \quad (\text{VIII})$$

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial n} \right|_{n=0} = -\frac{\mu}{\theta}, \quad (\text{IX})$$

для нової функції σ , маємо:

$$\sigma_{(E-E_i, N-n)} \approx \sigma_{(E, N)} - \frac{E_i}{\theta} + \frac{\mu n}{\theta}. \quad (\text{X})$$

З урахуванням цих позначень, перепишемо (IV):

$$\omega_i = B e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_i(E_i, n). \quad (\text{XI})$$

У цьому виразі константа B дорівнює добутку коефіцієнта пропорційності C і постійного множника $e^{\sigma(E, N)}$, який не залежить від властивостей підсистем. Цю константу визначимо з умови нормування:

$$B = \frac{1}{\sum_{i, n} e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_i(E_i, n)}. \quad (\text{XII})$$

Таким чином, ймовірність того, що квантова система A , що знаходиться в термостаті, з яким вона може обмінюватися енергією та частинками, знаходиться в стані з енергією E_i і числом частинок n буде дорівнювати:

$$\omega = \frac{e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_i(E_i, n)}{\sum_{i, n} e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_i(E_i, n)}. \quad (\text{XIII})$$

Вираз (XIII) називається великим канонічним (макроканонічним) розподілом Гіббса для квантових систем. Введені раніше величини θ і μ називаються, відповідно, модулем канонічного розподілу та хімічним потенціалом.

Знаменник в (XIII):

$$Z = \sum_{i, n} e^{\frac{\mu n - E_i}{\theta}} g_i(E_i, n) \quad (\text{XIV})$$

називається статистичною сумою. Вона відіграє дуже велику роль в статистичній фізиці, оскільки враховує внесок у ймовірність всіх можливих станів (підсумовування йде за всіма рівнями енергії (i) та кількістю частинок (n)).

Якщо досліджувана квантова система A , яка знаходиться в термостаті й може з ним обмінюватись лише енергією, то у виразі (XI) множник $e^{\frac{\mu n}{\theta}}$ є константою і може бути внесений в константу B . У такому випадку дана система може обмінюватися з навколишнім середовищем лише енергією і

ймовірність її стану з енергією E_i буде дорівнювати:

$$\omega_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i)}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i)}. \quad (\text{XV})$$

Одержаний вираз називається канонічним розподілом Гіббса для квантових систем. Для таких систем статистична сума виразиться наступним чином:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} g_i(E_i). \quad (\text{XVI})$$

Якщо рівні енергії системи розташовані дуже близько й дискретністю можна знехтувати, то в (XV) замість деякого рівня енергії E_i , необхідно розглядати значення енергії $E(p, q)$, що лежить в межах від E_i до $E_i + dE_i$ (тут p, q – сукупність всіх канонічних змінних, від яких залежить енергія), а замість кратності виродження i -того рівня – кількість мікростанів з енергією від E_i до $E_i + dE_i$, тобто термодинамічну ймовірність $dW = \frac{d\Gamma}{N!h^{3N}}$ і, нарешті, підсумовування заміниться інтегруванням. Тоді для класичних систем з постійним числом частинок канонічний розподіл (XV) запишеться так:

$$d\omega = \frac{e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} dW(E)}{\int_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} dW(E)} \quad (\text{XVII})$$

або:

$$d\omega = \frac{e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma}{\int_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma}. \quad (\text{XVIII})$$

Знаменник цього виразу:

$$Z = \int_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma \quad (\text{XIX})$$

називається статистичним інтегралом. Він, як і статистична сума для квантових систем, несе всю інформацію про стан системи.

Враховуючи (XIX), класичний канонічний розподіл Гіббса запишеться у вигляді, який найбільш часто використовується:

$$d\omega = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} d\Gamma. \quad (\text{XX})$$

Функція

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(p,q)}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \quad (\text{XXI})$$

(з урахуванням $d\Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE$) є функцією розподілу за енергією.

Знаючи функцію розподілу (XXI), можна знаходити середні значення макроскопічних властивостей системи. Проте для цього необхідно визначити статистичний інтеграл (XIX) (або статистичну суму у випадку квантових систем), але це виявляється можливим лише у відносно простих випадках.

Обговоримо деякі властивості канонічного розподілу. Будемо використовувати для цього вираз (XX), який запишемо у вигляді:

$$d\omega = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE.$$

За умовою нормування ймовірності $\frac{1}{Z} \int_0^E e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = 1$, тобто площа під кривою функції розподілу дорівнює одиниці.

Функція розподілу (XXI) є добутком трьох множників:

$\frac{1}{Z}$ – це постійне для даної системи число, оскільки Z – визначений інтеграл.

$e^{-\frac{E}{\theta}}$ – швидко спадаюча із зростанням E функція.

$\frac{\partial \Gamma}{\partial E}$ – при великому N швидко зростаюча із зростанням E функція. Щоб

в цьому переконатися, досить вирішити задачу про залежність фазового об'єму від кількості частинок та енергії.

Тоді добуток швидко зростаючої та швидко спадаючої функції дасть дуже

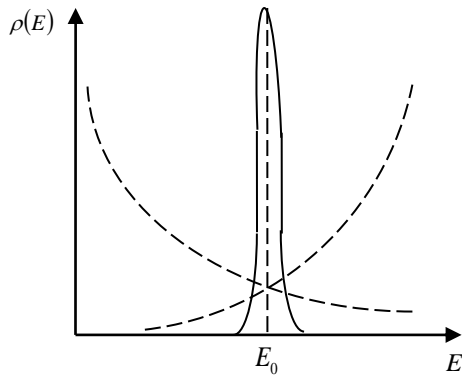


Рис. 3.
Схематичний
графік
канонічного
розподілу

вузький пік, площею рівною 1 (рис. 3) і ймовірність стану системи з енергією

2) Модуль канонічного розподілу істотно позитивна величина, оскільки інакше не виконуватиметься умова нормування.

3) Модуль канонічного розподілу є інтенсивною характеристикою стану рівноваги макроскопічної системи. Дійсно, поділимо рівноважну систему на дві макроскопічні частини. Тоді, згідно з (XX), будемо мати:

$$d\omega_{1(E_1)} = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{E_1}{\theta_1}} d\Gamma_1, \quad d\omega_{2(E_2)} = \frac{1}{Z_2} e^{-\frac{E_2}{\theta_2}} d\Gamma_2, \quad d\omega_{(E)} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma.$$

Оскільки системи статистично незалежні, то $d\omega = d\omega_1 \cdot d\omega_2$, тобто

$$\frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma = \frac{1}{Z_1} \frac{1}{Z_2} e^{-\left(\frac{E_1}{\theta_1} + \frac{E_2}{\theta_2}\right)} d\Gamma_1 d\Gamma_2.$$

Враховуючи мультиплікативність: $Z = Z_1 \cdot Z_2$ і $d\Gamma = d\Gamma_1 \cdot d\Gamma_2$, приходимо до висновку, що в стані рівноваги модулі канонічного розподілу всіх макроскопічних частин системи однакові: $\theta_1 = \theta_2 = \theta$.

4) Зробивши чисельний розрахунок для конкретних систем, наприклад, ідеальний газ, можна впевнитись, що при збільшенні модуля канонічного розподілу максимум функції розподілу зміститися у бік високих енергій, тобто стани з більшою енергією будуть більш ймовірними.

5) Можна переконатись, що модуль канонічного розподілу (у вигляді $1/\theta$), подібно до термодинамічної температури T , є інтегруючим множником для

кількості теплоти, тобто перетворює нескінченно малу кількість теплоти dQ у повний диференціал.

Такими властивостями, як відомо, володіє вимірювана на досліді термодинамічна температура T . Усі зазначені властивості дають підставу назвати модуль канонічного розподілу статистичною температурою. Оскільки показник степеня в експоненті $e^{-\frac{E}{\theta}}$ повинен бути безрозмірною величиною, то статистична температура повинна мати розмірність енергії.

Перевідний коефіцієнт від одиниць енергії до кельвінів визначається з досліді і носить назву постійної Больцмана:

$$\theta = kT. \quad (11.22)$$

Оскільки канонічний розподіл визначає ймовірність стану рівноважної системи, тобто містить всю інформацію про систему, то він є основою для отримання всіх співвідношень феноменологічної термодинаміки, встановлених експериментально, а також – для вивчення макроскопічних систем статистичним методом.

Як показав досвід практичної викладацької роботи, розглянута методика викладення розподілу Гіббса достатньо легко сприймається студентами і дозволяє із зацікавленістю та осмислено використовувати його для розгляду всіх питань статистичної термодинаміки.

Література

1. Л.Д. Ландау. Е.М. Лившиц. *Статистическая физики*. М. Наука, 1964. - 567 с.
2. Ч. Киттель. *Элементарная статистическая Физика*. М. Изд-во ин. Лит. 1960. - 278 с.
3. В.Г. Левич. *Курс теоретической физики*. Т.1. М.: ГИФМЛ, 1962, -695 с.
4. Мороз І.О. *Основи термодинаміки та статистичної фізики*. Навчальний посібник. / І.О. Мороз. – Суми: Видавництво «МакДен», 2012. – 565 с.

Аннотация

В статье анализируются существующие методики изложения основы статистической физики - распределения Гиббса и предлагается авторская методика.

Ключевые слова: метод Гиббса, термодинамическая вероятность, каноническое распределение, статистическая сумма.

Annotation

Existent methodologies of exposition of basis of statistical physics are analysed in the article - to distribution of Gibbs and authorial methodology is offered.

Keywords: method of Gibbs, thermodynamics probability, canonical distribution, statistical sum.