

**Лекция 1. Предмет статистической физики. Фазовое пространство, статистический ансамбль, функция распределения по состояниям в фазовом пространстве, фазовые средние. Понятия подсистемы, статистической независимости, радиуса корреляции. Среднеквадратичные флуктуации аддитивных величин. Полное и неполное описание.**

**1.1. Предмет статистической физики.**

Традиционно подразумевается, что статистическая физика (статистическая механика) рассматривает системы, состоящие из большого числа частиц, движущихся согласно законам классической или квантовой механики. Исторически статистическая физика возникла в конце XIX века из попыток провести механистическое обоснование законов термодинамики в работах Дж. Максвелла и Л. Больцмана. Формальный аппарат статистической механики был разработан в фундаментальном труде Дж.В. Гиббса, появившимся в самом начале XX века. Замечательно особенностью метода Гиббса, созданного задолго до появления современной квантовой теории, оказалась применимость его и к квантовым системам. Дальнейшее развитие статистической физики связано с трудами Планка, Эйнштейна, Онзагера, Ландау, Боголюбова, Вильсона и др.

В настоящее время статистическая физика вышла далеко за рамки первоначальных задач обоснования термодинамики, и ее методы и идеология пронизывают фактически все основные разделы современной теоретической физики. Понимаемая как теория систем многих (взаимодействующих) частиц, она имеет глубокие связи с современной квантовой теорией поля. В то же время, оказалось, что и при описании механического движения систем, состоящих из сравнительно небольшого числа частиц, даже в рамках классической механики, мы зачастую должны использовать статистические методы, что связано с крайне сложным (неустойчивым) характером движения в большинстве нетривиальных случаев. Идеи и методы статистической механики являются основой для понимания процессов релаксации и переноса в твердых телах, газах, жидкостях, плазме и создания теории фазовых переходов.

Обычно, когда говорят о системах частиц, под частицами подразумевают атомы или молекулы. Но составляющими систему частицами могут быть и более крупные объекты, такие, например, как капли, клетки, квазичастицы в твердом теле и т.п.

Общий характер статистических закономерностей в значительной степени не зависит от того, какой механикой, классической или квантовой, описывается движение частиц системы. Однако обоснование этих закономерностей в классическом и квантовом случае требует различных рассуждений. Сначала мы проведем эти рассуждения для классических систем.

**1.2. Фазовое пространство, статистический ансамбль, функция распределения по состояниям в фазовом пространстве, фазовые средние.**

Чтобы в классической механике описать состояние системы – нужно задать в любой момент времени обобщенные координаты и импульсы системы в числе степеней свободы. Рассмотрим, например, систему из  $N$  одинаковых взаимодействующих частиц, находящихся в конечном, но макроскопически достаточно большом объеме  $V$ . Для простоты также считаем, что частицы не обладают внутренними степенями свободы. Если движение частиц описывается законами классической механики, то состояние  $k$ -той частицы

( $k=1,..N$ ) задается значениями ее 3 координат  $\vec{q}_k = (q_{kx}, q_{ky}, q_{kz})$  и 3 импульсов  $\vec{p}_k = (p_{kx}, p_{ky}, p_{kz})$ , а состояние всей системы — заданием значений всех координат  $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N$  и импульсов  $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$ . Таким образом, состояние системы может быть описано заданием точки в  $6N$ -мерном *фазовом* пространстве:  $(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$  — *фазовой точки* (в общем случае системы с  $s$  степенями свободы фазовое пространство  $2s$  - мерное. Динамическая эволюция системы определяется уравнениями движения Гамильтона (интересно заметить, что метод Гиббса полностью основан на использовании именно гамильтоновой, а не лагранжевой формулировки классической механики):

$$\frac{d\vec{q}_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_k}, \quad \frac{d\vec{p}_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_k}, \quad (1.1)$$

где

$$H = H(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) \equiv H(q, p) \quad (1.2)$$

— полный гамильтониан системы. В простейшем случае, когда частицы взаимодействуют посредством парного центрально-симметричного потенциала  $U(|\vec{q}_i - \vec{q}_k|)$ , гамильтониан системы имеет вид:

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq k}^N \sum_{k=1}^N U(|\vec{q}_i - \vec{q}_k|). \quad (1.3)$$

Тогда уравнения движения имеют вид:

$$\frac{d\vec{q}_k}{dt} = \frac{\vec{p}_k}{m}, \quad \frac{d\vec{p}_k}{dt} = -\sum_{i=1, i \neq k}^N \frac{\partial U(|\vec{q}_i - \vec{q}_k|)}{\partial \vec{q}_k} = \vec{F}_k, \quad (1.4)$$

где  $\vec{F}_k$  — сила, с которой на  $k$ -ю частицу действуют все остальные частицы системы. Ранее считалось, что для сколько-нибудь заметного значения  $N$  решение системы уравнений (1.4) не представляется возможным даже численными методами. Сегодня уже можно одновременно решать уравнения движения для сотен тысяч частиц. Однако, даже если бы мы можем найти такое решение, то и пользы от него может быть не так уж много. Дело в том, что реальная траектория движения каждой из частиц скорее всего оказалась бы весьма запутанной. Более того, решать уравнения (1.4) нужно, естественно, с некоторыми начальными условиями, а решение, как правило, оказывается крайне чувствительным к выбору этих условий, точное знание которых в реальной ситуации отсутствует. В силу развивающейся в большинстве случаев неустойчивости движения, решения (траектории), соответствующие даже весьма близким начальным условиям, в течение весьма короткого времени начинают экспоненциально отличаться и не имеют ничего общего. В результате, из таких решений мы мало что можем узнать о *макроскопических* свойствах системы из большого числа частиц, которые, собственно говоря, нас и интересуют. Фактически, проблемы, связанные с неустойчивостью траекторий возникают уже в случае систем, состоящих всего из нескольких частиц. Именно эти обстоятельства и вынуждают нас прибегнуть к статистическому анализу.

Итак, уравнения движения (1.4) определяют движение фазовой точки в фазовом пространстве, что и задает механическое состояние системы в любой момент времени. Траектория фазовой точки в фазовом пространстве называется *фазовой траекторией*. Для консервативных систем энергия сохраняется, так что:

$$H(q, p) = E. \quad (1.5)$$

Следовательно, фазовая траектория консервативной системы должна лежать на поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве, определяемой условием (1.5) — так на-

зывается *эргодической поверхностью*. Заметим, что важную роль в определении структуры фазового пространства играет теорема Коши о единственности решений системы обыкновенных дифференциальных уравнений. При довольно мягких условиях на правые части уравнений (1.4), существует единственное в любой момент времени решение. Эта теорема автоматически исключает пересечение двух *разных* траекторий в любой регулярной точке фазового пространства (кроме неподвижных точек, соответствующих равенству нулю правых частей (1.4)).

Даже когда макроскопическая система находится в термодинамическом равновесии, и ее макроскопические характеристики остаются постоянными во времени (температура, объем, давление и т.п.), с микроскопической точки зрения ее состояние все время меняется, и мы не знаем, в каком конкретно микросостоянии система находится в данный момент (т.е., где конкретно в данный момент находится фазовая точка на эргодической поверхности). Статистический подход заключается в том, что мы можем попытаться определить *вероятность* нахождения системы в возможных микросостояниях, отвечающих данному ее макросостоянию. Следуя Гиббсу, принято рассматривать не одну конкретную систему, а совокупность большого (в пределе  $N \rightarrow \infty$  бесконечного!) числа ее копий, находящихся в макроскопически тождественных условиях, представляющих так называемый *ансамбль Гиббса*, описывающий макроскопическое состояние системы. Тождественность внешних условий в макроскопическом смысле означает, что все экземпляры ансамбля характеризуются одинаковыми значениями соответствующих макроскопических параметров и одинаковыми типами контактов с окружающими телами (резервуарами энергии или частиц, поршнями, стенками т.п.). В результате возникают определенные ограничения на координаты и импульсы частиц, которые в остальном достаточно произвольны.

Статистический ансамбль может быть изображен как «облако» точек в фазовом пространстве. Он характеризуется *функцией распределения*  $\rho(q, p, t)$ , имеющей смысл плотности вероятности распределения систем по микросостояниям в фазовом пространстве, так что:

$$dw = \rho(q, p, t) dqdp \quad (1.6)$$

представляет собой вероятность найти систему (из ансамбля Гиббса!) в момент времени  $t$  в элементе фазового объема  $dqdp \equiv \prod_{i=1}^N d\bar{q}_i d\bar{p}_i$  вблизи точки  $(q, p) \equiv (\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_N, \bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots, \bar{p}_N)$ . Функция распределения должна удовлетворять очевидному условию нормировки:

$$\int \rho(q, p, t) dqdp = 1, \quad (1.7)$$

поскольку сумма вероятностей всех возможных состояний должна равняться единице. Очень часто пользуются другим вариантом условия нормировки. Фактически, мы заранее понимаем, что классическая статистика есть предельный случай квантовой (как мы увидим позднее, этот переход происходит при достаточно высоких температурах, когда квантовыми эффектами можно пренебречь). Из квантовой механики известно, что понятие координаты и импульса классической механики можно ввести только в рамках квазиклассического приближения. Минимальный размер фазовой ячейки для одномерного движения  $i$ -й частицы в квазиклассическом приближении равен  $2\pi\hbar$ . Действительно, квазиклассическое условие квантования Бора-Зоммерфельда в одномерном случае движения частицы в поле имеет вид:  $\oint pdq = \left(n + \frac{1}{2}\right)2\pi\hbar$ . Интеграл здесь представляет площадь, охватываемую замкнутой классической фазовой траекторией. Разделив эту площадь на клеточки площадью  $2\pi\hbar$ , получим  $n$  клеток. Но  $n$  здесь — число квантовых состояний с энер-

гиями, не превышающими заданного ее значения, соответствующего рассматриваемой траектории. Таким образом, каждому квантовому состоянию соответствует клетка в фазовом пространстве площадью  $2\pi\hbar$ . Следовательно, минимальный размер ячейки в фазовом пространстве одной частицы равен  $h^3 = (2\pi\hbar)^3$ , а в фазовом пространстве  $N$  частиц он равен  $(2\pi\hbar)^{3N}$ . Величина  $(2\pi\hbar)^{3N}$  является естественной единицей для фазового объема. Поэтому часто бывает удобным ввести функцию распределения, нормированную на единицу при интегрировании по безразмерному фазовому объему  $\frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^{3N}}$ . Кроме того, при

рассмотрении системы  $N$  одинаковых частиц следует учесть, что перестановка тождественных частиц не меняет состояния системы. Поскольку число перестановок для  $N$  тождественных частиц равно  $N!$ , то элемент фазового объема нужно уменьшить в  $N!$  раз, так как нужно учитывать только физически различные состояния.

Таким образом, функцию распределения часто удобнее определять с помощью соотношения:

$$dw = \rho(q, p, t) \frac{dqdp}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (1.8)$$

а условие нормировки записывать в виде:

$$\int d\Gamma' \rho(q, p, t) = 1, \quad (1.9)$$

где

$$d\Gamma' = \frac{dqdp}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (1.10)$$

– число физически различимых микросостояний в элементе фазового объема. Интегрирование в (1.9) соответствует суммированию по всем различным квантовым состояниям системы. Отметим замечательный факт, что множитель  $N!$  в знаменателе фазового объема, задолго до появления квантовой механики, вводил еще Гиббс, чтобы избежать термодинамического парадокса, носящего его имя – возрастания энтропии при смешении одинаковых газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении.

Если все системы из ансамбля находятся в определенном микроскопическом состоянии при  $(q^0, p^0)$ , то функция распределения  $\rho(q, p)$  равна:

$$\rho(q, p) = \delta(q - q^0) \delta(p - p^0) = \prod_i \delta(q_i - q_i^0) \delta(p_i - p_i^0), \quad (1.11)$$

где  $\delta$  – дельта-функция Дирака.

Зная функцию распределения  $\rho(q, p)$ , мы можем вычислить вероятности и средние значения любых физических величин, зависящих от координат и импульсов частиц, составляющих рассматриваемую систему. Среднее значение (*фазовое среднее*) такой физической величины  $F(q, p)$  определяется как:

$$\bar{F} \equiv \langle F \rangle = \int d\Gamma' \rho(q, p, t) F(q, p). \quad (1.12)$$

### 1.3. Понятия подсистемы, статистической независимости, радиуса корреляции.

Предполагая число частиц системы большим, выделим из этой системы некоторую часть, малую по сравнению со всей системой, но все еще макроскопическую. Назовем ее

*подсистемой*. Подсистема представляет собой опять механическую систему, но испытывающую всевозможные воздействия со стороны остальных частей большой системы.

Благодаря быстрому спаданию межчастичных сил с расстоянием, во взаимодействии подсистемы с остальными частями системы участвуют лишь частицы, близкие к поверхности подсистемы. Для достаточно большой подсистемы их число будет мало по сравнению с полным числом частиц подсистемы. Вместе с тем будет мала и энергия взаимодействия подсистемы с окружением по сравнению с ее внутренней энергией. Это значит, что на протяжении не слишком длительных промежутков времени подсистема будет вести себя как *квазизамкнутая*.

Квазизамкнутость подсистем в свою очередь приводит к их *статистической независимости*. Статистическая независимость подсистем означает, что состояние, в котором находится одна из подсистем, никак не влияет на вероятности различных состояний других подсистем. Рассмотрим две такие подсистемы, и пусть  $dq^{(1)}dp^{(1)}$  и  $dq^{(2)}dp^{(2)}$  — элементы объема их фазовых пространств. Если рассматривать совокупность обеих подсистем как одну составную систему, то с математической точки зрения статистическая независимость подсистем означает, что вероятность того, что составная система находится в элементе ее фазового объема  $dq^{(12)}dp^{(12)} = dq^{(1)}dp^{(1)}dq^{(2)}dp^{(2)}$ , разбивается на произведение вероятностей:

$$\rho_{12}dq^{(12)}dp^{(12)} = \rho_1dq^{(1)}dp^{(1)}\rho_2dq^{(2)}dp^{(2)}, \quad (1.13)$$

так что

$$\rho_{12} = \rho_1\rho_2, \quad (1.14)$$

где  $\rho_{12}$  — функция распределения составной системы, а  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — функции распределения отдельных подсистем.

Можно утверждать и обратное— *факторизация* функции распределения означает, что система состоит из статистически независимых подсистем. Если  $F_1(q^{(1)}, p^{(1)})$  и  $F_2(q^{(2)}, p^{(2)})$  — две физические величины, относящиеся к двум различным подсистемам, то из (1.13) и (1.12) сразу же следует, что среднее значение произведения  $F_1F_2$  равно произведению средних:

$$\langle F_1F_2 \rangle = \langle F_1 \rangle \langle F_2 \rangle. \quad (1.15)$$

Заметим, что понятие о статистической независимости подсистем является приближенным. При наличии взаимодействия частицы из подсистем коррелируют между собой. Существенно, однако, что в обычных физических условиях корреляции быстро ослабевают по мере удаления частиц (или групп частиц) друг от друга. Для системы существует характерный параметр — *радиус корреляций*  $r_c$ , вне которого частицы ведут себя статистически независимо.

#### 1.4. Среднеквадратичные флуктуации аддитивных величин.

Рассмотрим какую-либо физическую величину  $F$ , относящуюся к макроскопическому телу или его части. С течением времени она меняется вследствие перехода в различные микросостояния (флуктуирует) вокруг своего среднего значения  $\langle F \rangle$ . В качестве меры флуктуации нельзя взять просто  $\Delta F = F - \langle F \rangle$ , поскольку из-за возможности флуктуации обоих знаков всегда имеем  $\langle \Delta F \rangle = 0$ . В качестве такой меры обычно рассматривают величину  $\langle (\Delta F)^2 \rangle$ . Величина:

$$\sqrt{\langle (\Delta F)^2 \rangle} = \sqrt{\langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle} \quad (1.16)$$

называется *среднеквадратичной* флуктуацией величины  $F$ . Легко видеть, что:

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \langle F^2 - 2F \langle F \rangle + \langle F \rangle^2 \rangle = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2. \quad (1.17)$$

Отношение  $\sqrt{\langle (\Delta F)^2 \rangle} / \langle F \rangle$  называется *относительной* флуктуацией величины  $F$ .

Большинство интересных в макроскопическом отношении величин являются аддитивными: значения их для всего тела равняются сумме значений для отдельных (макроскопических) частей тела. Число частиц, заряд, импульс и аналогичные величины, не связанные с межчастичными силами, являются строго аддитивными. Для энергии и других величин, включающих в себя вклады межчастичных взаимодействий, аддитивность выполняется в той мере, в какой квазизамкнуты отдельные макроскопические части тела. Уже из самых общих соображений легко сделать существенный вывод о малости относительной флуктуации аддитивных величин в макроскопической системе. Действительно, пусть  $F$  есть аддитивная величина. Разобьем рассматриваемую систему на большое число  $N$  малых, но макроскопических частей. Тогда  $F = \sum_{i=1}^N F_i$ , где величины  $F_i$  относятся к отдельным частям. Считая части примерно одинаковыми, представим себе увеличение числа частиц и размеров системы как осуществляющееся путем добавления к ней новых частей. При этом  $\langle F \rangle$  будет расти примерно пропорционально  $N$ . Квадрат средней квадратичной флуктуации равен

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \Delta F_i \right) \left( \sum_{k=1}^N \Delta F_k \right) \right\rangle = \sum_{i,k=1}^N \langle \Delta F_i \Delta F_k \rangle. \quad (1.18)$$

Вследствие статистической независимости различных частей тела и очевидного соотношения  $\langle \Delta F_i \rangle = 0$  имеем

$$\langle \Delta F_i \Delta F_k \rangle = \langle \Delta F_i \rangle \langle \Delta F_k \rangle = 0 \quad (i \neq k). \quad (1.19)$$

Поэтому

$$\langle (\Delta F)^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \Delta F_i \right) \left( \sum_{k=1}^N \Delta F_k \right) \right\rangle = \sum_{i,k=1}^N \langle \Delta F_i \Delta F_k \rangle, \quad (1.20)$$

так что  $\langle (\Delta F)^2 \rangle$  растет пропорционально  $N$ . Но тогда

$$\sqrt{\langle (\Delta F)^2 \rangle} / \langle F \rangle \sim 1/\sqrt{N} \quad (N \rightarrow \infty). \quad (1.21)$$

Поскольку  $N$  примерно пропорционально полному числу частиц тела, то относительная флуктуация аддитивной физической величины убывает обратно пропорционально квадратному корню из числа частиц макроскопического тела. Для макроскопических тел аддитивная величина, таким образом, практически совпадает со своим средним значением. Если  $N$  не слишком велико, например  $N \sim 10^6$ , то относительные флуктуации уже не так малы и вполне наблюдаемы. Такие системы принято называть мезоскопическими.

## 1.5. Полное и неполное описание.

Статистический ансамбль, в котором известны координаты и импульсы всех частиц системы, может быть назван полным. Его функция распределения  $\rho(q, p)$  дает действительно полное вероятностно-статистическое описание системы: она позволяет найти и вероятности всех отдельных микроскопических значений, и сами средние значения любой

физической величины системы (или какой-то ее части). Математически задание полной функции распределения  $\rho(q, p)$  равносильно заданию бесконечного числа независимых величин — ее значений на континууме точек фазового пространства колоссальной размерности  $2d$ . Полное описание возможно в случае равновесных систем.

При описании неравновесных систем мы обычно имеем результаты неполного измерения (проводимого с прежним рядом одинаковых систем): в возникающем ансамбле известны вероятности значений или лишь средние значения некоторых физических величин. Число их как правило бывает много меньше размерности фазового пространства системы. Обозначим эти величины как  $A(q, p) \equiv \{A_m(q, p)\}$  и распределение их вероятностей — как  $\rho(A)$ . Функция распределения  $\rho(A)$  может быть названа неполной. Очевидно, она позволяет найти вероятности значений лишь физических величин, зависимость которых от фазовых переменных осуществляется через  $A(q, p) \equiv \{A_m(q, p)\}$ . Для таких же величин она позволяет найти и средние значения. Конкретными примерами служат описание с помощью функции распределения координат и импульсов отдельных частиц системы или описание с помощью средних значений масс, импульсов и энергий отдельных подсистем всей системы. По отношению к полному ансамблю неполный ансамбль означает сокращение описания макроскопической системы.

Неполная функция распределения  $\rho(A)$  связана с полной функцией распределения  $\rho(q, p)$  соотношением

$$\rho(A) = \int d\Gamma \rho(q, p) \delta(A - A(q, p)), \quad (1.22)$$

где  $\delta(A - A(q, p)) \equiv \prod_m \delta(A_m - A_m(q, p))$ . Правая часть (1.22) как раз и определяет вероятность того, что система находится в одном из микросостояний с такими  $q$  и  $p$ , для которых  $A(q, p)$  совпадает с  $A$ . Отметим, что в задании вероятностей значений и средних значений нет принципиальной разницы: согласно (1.22) можем рассматривать  $\rho(A)$  как среднее значение  $\langle \delta(A - A(q, p)) \rangle$  «микроскопического аналога» функции распределения.

## Лекция 2. Теорема Лиувилля. Уравнение Лиувилля для функции распределения. Эволюция физических величин.

### 2.1. Теорема Лиувилля.

Все сказанное в лекции 1 о статистических ансамблях относилось к какому-то одному моменту времени, в который наблюдалась система (точнее, ряд одинаковых систем из ансамбля). Поскольку состояние системы меняется с течением времени, то возникает естественный вопрос о развитии статистического ансамбля во времени. Его легко решить для полного ансамбля, в котором измеряется набор величин, полностью определяющих микроскопическое состояние системы (т.е. набор всех  $q$  и  $p$ ).

Описание эволюции полного ансамбля опирается на теорему Лиувилля о фазовом объеме – чисто механическую теорему, не содержащую каких-либо статистических соображений. Согласно этой теореме для систем, подчиняющихся уравнениям Гамильтона:

$$\frac{d\bar{q}_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_k}, \quad \frac{d\bar{p}_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \bar{q}_k}, \quad (2.1)$$

фазовый объем системы остается постоянным в процессе движения. То есть, если в начальный момент времени фазовые точки  $(q^0, p^0)$ , составляющие ансамбль Гиббса, непрерывно заполняли некоторую область  $\Gamma_0$  в фазовом пространстве, а в момент  $t$  они заполняют область  $\Gamma_t$ , то соответствующие фазовые объемы равны между собой:

$$\int_{\Gamma_0} dq^0 dp^0 = \int_{\Gamma_t} dq dp, \quad (2.2)$$

или, для бесконечно малых элементов фазового объема:

$$dq^0 dp^0 = dq dp. \quad (2.3)$$

Другими словами, *движение фазовых точек, изображающих системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой жидкости*, — "облако", образованное фазовыми точками, представляющими системы из ансамбля, может как угодно деформироваться в процессе движения, но его объем сохраняется.

Чтобы доказать теорему Лиувилля, преобразуем интеграл в правой части (2.2) с помощью замены переменных интегрирования  $(q^0, p^0)$  на  $(q, p)$ . Тогда, согласно известным правилам преобразования кратных интегралов:

$$\int_{\Gamma_t} dq dp = \int_{\Gamma_0} \frac{\partial(q, p)}{\partial(q^0, p^0)} dq^0 dp^0, \quad (2.4)$$

где  $\frac{\partial(q, p)}{\partial(q^0, p^0)}$  – соответствующий якобиан преобразования. Напомним, что якобианом

называют детерминант вида (ограничимся двумерным случаем, обобщение на многомерный очевидно):

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \partial u / \partial x & \partial u / \partial y \\ \partial v / \partial x & \partial v / \partial y \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Он обладает следующими очевидными свойствами:



$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (2.7)$$

Имеют место также следующие соотношения:

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)} \frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)}, \quad (2.8)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(\dot{u},v)}{\partial(x,y)} + \frac{\partial(u,\dot{v})}{\partial(x,y)}. \quad (2.9)$$

Покажем, что якобиан в (2.4) в силу уравнений Гамильтона равен единице. Для этого докажем, что полная производная этого якобиана по времени равна нулю:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)} = 0. \quad (2.10)$$

Отсюда будет следовать, что якобиан равен постоянной, а именно единице, т.к. он был равен единице в начальный момент времени. Для краткости проведем доказательство для случая двумерного фазового пространства, когда имеется только одна координата  $q$  и один импульс  $p$ . Согласно свойству (2.9) можем написать:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)} = \frac{\partial(\dot{q},p)}{\partial(q^0,p^0)} + \frac{\partial(q,\dot{p})}{\partial(q^0,p^0)}. \quad (2.11)$$

Далее, согласно (2.7) и (2.8) имеем:

$$\frac{\partial(q,\dot{p})}{\partial(q^0,p^0)} = \frac{\partial(q,\dot{p})}{\partial(q,p)} \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)} = \frac{\partial\dot{p}}{\partial p} \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)}, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial(\dot{q},p)}{\partial(q^0,p^0)} = \frac{\partial(\dot{q},p)}{\partial(q,p)} \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)} = \frac{\partial\dot{q}}{\partial q} \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)}, \quad (2.13)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)} = \left( \frac{\partial\dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial\dot{q}}{\partial q} \right) \frac{\partial(q,p)}{\partial(q^0,p^0)}. \quad (2.14)$$

Видно, что сумма в скобках в правой части равна нулю в силу уравнений движения (2.1), что и доказывает сделанные выше утверждения.

Теорема Лиувилля — чисто механическая теорема и статистическая функция распределения пока еще нигде не фигурировала. Однако, с помощью функции распределения можно дать другую формулировку теоремы Лиувилля. При движении в фазовом пространстве "облака", представляющего ансамбль Гиббса, число фазовых точек в нем (число систем в ансамбле), естественно, не изменяется — все фазовые точки, находящиеся в момент  $t$  в элементе объема  $dqdp$ , перейдут в момент  $t'$  в элемент  $dq'dp'$ . Соответственно, можем написать:

$$\rho(q,p,t)dqdp = \rho(q',p',t')dq'dp', \quad (2.15)$$

а поскольку в силу теоремы Лиувилля имеем  $dqdp = dq'dp'$ , то получаем:

$$\rho(q, p, t) = \rho(q', p', t'), \quad (2.16)$$

Таким образом, полная функция распределения  $\rho$  *постоянна вдоль фазовых траекторий* — это и есть альтернативный вариант формулировки теоремы Лиувилля, использующий понятие функции распределения.

## 2.2. Уравнение Лиувилля для функции распределения.

Используя доказанные положения, можно вывести *уравнение* Лиувилля, фактически являющееся уравнением движения для функции распределения. Полагая момент времени  $t$  бесконечно близким к  $t' = t + dt$ , из (2.16) имеем:

$$\rho(q, p, t) = \rho(q + \dot{q}dt, p + \dot{p}dt, t + dt). \quad (2.17)$$

Предполагая дифференцируемость  $\rho$ , получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{k=1} \left( \frac{\partial\rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial\rho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) = 0, \quad (2.18)$$

которое с учетом уравнений Гамильтона сводится к:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = - \sum_{k=1} \left( \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial\rho}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial\rho}{\partial p_k} \right). \quad (2.19)$$

Сумма в правой части (2.19) представляет собой *скобку Пуассона* для  $H$  и  $\rho$ :

$$\{H, \rho\} = \sum_{k=1} \left( \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial\rho}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial\rho}{\partial p_k} \right), \quad (2.20)$$

так что уравнение Лиувилля можно записать в виде:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \{H, \rho\} = 0. \quad (2.21)$$

Это уравнение является основным *уравнением движения* для функции распределения, остающимся справедливым как в равновесном, так и в неравновесном случаях. В принципе, оно дает возможность вычислить  $\rho$  в любой момент времени  $t$ , если она известна в момент времени  $t = t_0$ , оно же, как мы увидим впоследствии, позволяет найти реакцию статистических систем на *внешнее возмущение*.

Нетрудно убедиться, что уравнение Лиувилля имеет вид уравнения непрерывности для движения фазовых точек в фазовом пространстве. В самом деле, рассмотрим движение точек в  $2s$ -мерном фазовом пространстве как движение "жидкости" с плотностью  $\rho$ . Скорость течения представится вектором  $(\dot{q}, \dot{p})$  в этом пространстве. Следовательно, соответствующее уравнение непрерывности имеет вид:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = - \sum_{k=1} \left[ \frac{\partial}{\partial q_k} (\rho \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (\rho \dot{p}_k) \right], \quad (2.22)$$

где выражение в скобках представляет собой дивергенцию вектора потока. Раскрывая производные, запишем это слагаемое в виде:

$$\sum_{k=1} \left[ \dot{q}_k \frac{\partial\rho}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial\rho}{\partial p_k} \right] + \rho \sum_k \left[ \frac{\partial\dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial\dot{p}_k}{\partial p_k} \right]. \quad (2.23)$$

В силу уравнений движения Гамильтона второе слагаемое в этом выражении тождественно равно нулю, так что (2.22) сводится к (2.18). Отсюда, в частности, следует, что движение "жидкости" фазовых точек *несжимаемо*.

Для случая систем, находящихся в статистическом (термодинамическом) равновесии,  $\rho$  и  $H$  не зависят *явно* от времени, так что (2.21) превращается в:

$$\{H, \rho\} = 0, \quad (2.24)$$

а функция распределения  $\rho$  представляет собой *интеграл движения*. Как мы увидим ниже, это обстоятельство радикально упрощает рассмотрение равновесных статистических ансамблей.

Относительно теоремы Лиувилля необходимо сделать одно замечание. Хотя фазовый объем, занимаемый "мечеными" фазовыми точками, остается постоянным в процессе динамической эволюции, форма этого объема меняется очень сложным образом из-за неустойчивости фазовых траекторий. Близкие точки быстро расходятся на большое расстояние, поэтому с течением времени область с гладкой границей превращается в область весьма причудливой формы, напоминающей мыльную пену. В связи с этим говорят, что статистический ансамбль обладает свойством "перемешивания" в фазовом пространстве.

### 2.3. Эволюция физических величин.

Обратимся теперь к развитию во времени средних от физических величин. В соответствии с общим правилом определения средних будем иметь для среднего значения величины  $F(q, p, t)$  в произвольный момент времени

$$\bar{F} \equiv \langle F \rangle = \int d\Gamma \rho(q, p, t) F(q, p, t). \quad (2.24)$$

Дополнительная переменная  $t$  указывает на возможную явную зависимость  $\rho$  и  $F$  от  $t$  (не только через динамические переменные). Дифференцируя левую и правую часть (2.24) по  $t$  легко находим:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \int d\Gamma \left[ \frac{\partial F(q, p, t)}{\partial t} \rho(q, p, t) + F(q, p, t) \frac{\partial \rho(q, p, t)}{\partial t} \right]. \quad (2.25)$$

Используя уравнения Гамильтона (2.1), представим формулу для скорости временного изменения физической величины в виде

$$\frac{dF(q, p, t)}{dt} = \frac{\partial F(q, p, t)}{\partial t} + \{H, F\}. \quad (2.26)$$

С учетом этой формулы, уравнения Лиувилля (2.21) и равенства  $\int d\Gamma \rho \{H, F\} = - \int d\Gamma F \{H, \rho\}$  из (2.25) получаем

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \int d\Gamma \rho(q, p, t) \left[ \frac{\partial F(q, p, t)}{\partial t} + \{H, F\} \right] = \left\langle \frac{d}{dt} F \right\rangle, \quad (2.27)$$

что составляет содержание теоремы о равенстве производных по времени от средних и средних от производных по времени. В частности, полагая в (2.27)  $F = 1$ , приходим к выводу о сохранении нормировочного условия для функции распределения. Частная производная  $\frac{\partial F(q, p, t)}{\partial t}$  отлична от нуля, если есть внешние поля, зависящие от времени.

**Лекция 3. Чистое и смешанное состояния для квантовых систем. Статистический оператор (матрица плотности). Полный и неполный ансамбль в квантовой статистике. Уравнение Неймана (квантовое уравнение Лиувилля) для эволюции матрицы плотности. Правила соответствия квантовой и классической статистик.**

До сих пор мы рассматривали классическую статистическую механику, в которой состояние системы описывалось точкой  $(q, p)$  в  $2s$ -мерном фазовом пространстве координат и импульсов всех частиц, а эволюция во времени определялась уравнениями Гамильтона. В квантовой механике такое описание становится невозможным, хотя бы потому, что согласно принципу неопределенности мы не можем одновременно определить координату и импульс квантовой частицы. Отсюда ясно, что в общем случае требуется построение специального аппарата квантовой статистической механики. Замечательно, однако, что основные положения метода Гиббса остаются справедливыми и при квантовом подходе.

**3.1. Чистое и смешанное состояния для квантовых систем.**

В квантовой механике состояние многочастичной системы описывается волновой функцией  $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)$ , зависящей от времени и координат  $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$  частиц (или от другого набора одновременно измеримых величин, в числе, равном числу степеней свободы, например импульсов). Эволюция состояния системы во времени определяется уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \quad (3.1)$$

Например, для системы из  $N$  одинаковых частиц с массой  $m$ , не обладающих внутренними степенями свободы и взаимодействующих между собой с помощью парного потенциала  $U(|\vec{x}_i - \vec{x}_k|)$ , уравнение Шредингера имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{j \neq k} U(|\vec{x}_k - \vec{x}_j|) \right\} \psi. \quad (3.2)$$

Уравнение Шредингера полностью определяет волновую функцию в момент времени  $t$ , если она известна в начальный момент  $t=0$ . Например, для изолированной системы, когда оператор  $\hat{H}$  не зависит явно от времени, формальное решение уравнения Шредингера может быть записано как

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \psi(0), \quad (3.3)$$

где  $\hat{S}(t) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t}$  – оператор эволюции. Динамические переменные в квантовой механике представляются линейными самосопряженными (эрмитовыми) операторами, действующими в гильбертовом пространстве волновых функций. Спектр их собственных значений определяет возможные значения наблюдаемых физических величин. Задание квантовомеханического состояния системы с помощью волновой функции не означает точного знания динамических переменных. Знание волновой функции  $\psi$  (вектора состояния в гильбертовом пространстве) позволяет вычислять лишь средние значения динамической переменной, представляемой оператором  $\hat{A}$  в состоянии  $\psi$

$$\langle \hat{A} \rangle = (\psi^*, \hat{A}\psi), \quad (3.4)$$

Как обычно, считаем волновые функции нормированными на единицу:

$$(\psi^*, \psi) = 1, \quad (3.5)$$

скобки обозначают скалярное произведение векторов в гильбертовом пространстве:

$$(\psi^*, \varphi) = \int dx \psi^*(x) \varphi(x), \quad (3.6)$$

где, для краткости, обозначаем через  $x$  всю совокупность координат  $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$ .

Обозначим собственные функции оператора физической величины  $\hat{A}$  в  $x$  – представлении как  $\varphi_n(x)$ :

$$\hat{A}\varphi_n(x) = A_n\varphi_n(x), \quad (3.7)$$

где  $A_n$  – собственные значения оператора  $\hat{A}$ . В силу полноты системы собственных функций  $\varphi_n$  имеем

$$\psi(x) = \sum_n \alpha_n \varphi_n(x), \quad (3.8)$$

где совокупность коэффициентов  $\alpha_n$  задает волновую функцию в представлении оператора  $\hat{A}$ . Тогда с учетом ортонормированности  $\varphi_n$  из (3.4) и (3.8) находим

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n |\alpha_n|^2 A_n. \quad (3.9)$$

Очевидно, совокупность коэффициентов  $|\alpha_n|^2$  дает распределение вероятности возможных значений  $A_n$  величины  $A$ . Видим, лишь в частном случае, когда  $\psi$  есть собственная функция оператора  $\hat{A}$ , формула (3.4) дает точное значение величины  $A$  в состоянии  $\psi$ .

Состояние, описываемое волновой функцией, называется *чистым* состоянием. Соответствующий статистический ансамбль, т.е. большое число невзаимодействующих "копий" данной системы, находящихся в данном квантовом состоянии, называется *чистым ансамблем*. Чистое состояние (ансамбль) дает *максимально полное* описание системы в рамках квантовой механики.

Квантовая статистическая механика строится на основе рассмотрения ансамбля более общего вида, нежели рассмотренный выше чистый ансамбль, а именно *смешанного* ансамбля. Рассмотрим большое число тождественных невзаимодействующих копий данной системы, которые могут находиться не в одном, а в различных квантовых состояниях. В этом смешанном ансамбле определены лишь вероятности  $w_1, w_2, \dots$  обнаружить систему в соответствующих ее квантовых состояниях  $\psi_1, \psi_2, \dots$ . Мы, таким образом, не знаем точно, в каком именно из своих возможных квантовых состояний система реально находится. Однако и в смешанном ансамбле мы можем, в принципе, найти среднее значение любой физической величины, представляемой оператором  $\hat{A}$ :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k w_k (\psi_k^*, \hat{A}\psi_k). \quad (3.10)$$

причем

$$\sum_k w_k = 1; \quad 0 \leq w_k \leq 1. \quad (3.11)$$

Это выражение очевидно, поскольку  $(\psi_k^*, \hat{A}\psi_k)$  представляет собой квантовомеханическое среднее оператора  $\hat{A}$  в состоянии  $\psi_k$ . Чистый ансамбль есть частный случай смешанного, когда равны нулю все вероятности  $w_k$  кроме одной, равной единице. Тогда (3.10) сводится к (3.4).

Можно рассматривать систему в смешанном состоянии как подсистему «а» некоторой системы «а+б», находящейся в чистом состоянии, т. е. описываемой волновой функцией  $\psi(x, y)$ , где переменные  $x$  и  $y$  относятся к подсистемам «а» и «б». Что  $\psi(x, y)$  не разбивается на произведение функций, из которых одна зависит только от  $x$ , а другая только от  $y$ , как раз и означает, что система «а» не описывается волновой функцией, т. е. находится в смешанном состоянии.

### 3.2. Статистический оператор (матрица плотности). Полный и неполный ансамбль в квантовой статистике.

Для изучения смешанных ансамблей удобно ввести статистический оператор, предложенный независимо фон Нейманом и Ландау. Запишем оператор  $\hat{A}$  в  $x$ -представлении:

$$\hat{A}\psi(x) = \int dx' A(x, x') \psi(x'). \quad (3.12)$$

Из (3.10) и (3.11) следует

$$\langle A \rangle = \int dx dx' A(x, x') \rho(x', x) = Sp(\hat{\rho}\hat{A}), \quad (3.13)$$

где

$$\rho(x', x) = \sum_k w_k \psi_k(x') \psi_k^*(x), \quad (3.14)$$

- статистический оператор в  $x$ -представлении или матрица плотности.

Матрица плотности зависит от  $2N$  переменных  $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N$  и подчиняется условию нормировки:

$$Sp(\hat{\rho}) = 1, \quad (3.15)$$

которое очевидно из определения:

$$Sp(\hat{\rho}) = \int dx \rho(x, x) = \sum_k w_k (\psi_k^*, \psi_k) = 1. \quad (3.16)$$

Условие (3.15) есть аналог условия нормировки функции распределения в классической статистической механике.

Запись среднего в виде (3.13) удобна в том отношении, что шпур матрицы инвариантен относительно унитарных преобразований:  $\hat{S}\hat{A}\hat{S}^+$  и  $\hat{S}\hat{\rho}\hat{S}^+$ ,  $\hat{S}^+\hat{S} = 1$ . Поэтому формула (3.13) фактически не зависит от используемого представления операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{\rho}$ , она справедлива при любом, а не только при использовавшемся выше  $x$ -представлении операторов. Например, в дискретном  $n$ -представлении:

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} A_{mn} \rho_{nm}, \quad (3.17)$$

где  $A_{mn}$  — матричные элементы оператора  $\hat{A}$  в  $n$ -представлении,  $\rho_{nm}$  — матрица плотности в  $n$ -представлении.

Матрица плотности (статистический оператор) эрмитова:

$$\rho^*(x, x') = \rho(x', x), \quad (3.18)$$

что следует непосредственно из определения (3.14). Покажем, что статоператор положительно определен, т.е. не имеет отрицательных собственных значений. Поскольку оператор  $\hat{\rho}$  эрмитов, условие положительной определенности его собственных значений записывается в виде:

$$\langle \hat{A}^2 \rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{A}^2) \geq 0, \quad (3.19)$$

где  $\hat{A}$  — произвольный эрмитов оператор. В самом деле, приводя  $\hat{\rho}$  к диагональному виду, что возможно из-за его эрмитовости, перепишем (3.19) в виде:

$$\sum_{n,k} \rho_{nn} A_{nk} A_{kn} = \sum_{m,n} \rho_{nn} |A_{nk}|^2 \geq 0, \quad (3.20)$$

что влечет  $\rho_{nn} \geq 0$ . Для матрицы плотности (3.14) свойство (3.19) выполнено, т.к.

$$\langle \hat{A}^2 \rangle = \sum_k \omega_k (\hat{A}^2)_{kk} = \sum_{k,n} \omega_k A_{kn} A_{nk} = \sum_{k,n} \omega_k |A_{kn}|^2 \geq 0, \quad (3.21)$$

так что статистический оператор положительно определен. Можно также показать, что все матричные элементы матрицы плотности ограничены [4]:

$$Sp(\hat{\rho}^2) = \sum_{k,n} |\rho_{kn}|^2 \leq 1. \quad (3.22)$$

Из (3.14) ясно, что статистический оператор смешанного состояния есть суперпозиция статистических операторов чистых состояний с весовыми множителями  $\omega_k$ . Вид аналогичной суперпозиции имеют также распределение вероятностей и среднее значение произвольной физической величины. В смысле предсказания результатов, весовые множители  $\omega_k$  могут быть истолкованы как вероятности нахождения смеси в чистых состояниях с волновыми функциями  $\psi_k$ , которые являются собственными функциями статистического оператора. Очевидна разница между смесью и суперпозицией чистых состояний. В случае суперпозиции состояний складываются волновые функции, и в результате снова получается чистое состояние. Благодаря интерференционным эффектам, распределение вероятностей и среднее значение в такой суперпозиции не сводится к суперпозиции распределений вероятностей и средних значений в складываемых чистых состояниях. В смеси же складываются статистические операторы, а с ними — и распределения вероятностей, и средние значения.

Итак, статистический оператор позволяет единым образом описать как смешанные состояния, так и чистые. С помощью статистического оператора можно получать ту же информацию, что и с помощью волновой функции (когда последняя существует). Распределение вероятностей какой-либо физической величины дается диагональными элементами статистического оператора в представлении этой величины. Описывая в наиболее общей квантово-механической форме состояние системы, статистический оператор играет роль, аналогичную полной функции распределения в классической статистике.

Очевидно, сделанные в предыдущей лекции выводы о статистической независимости и малости относительных флуктуации аддитивных физических величин макроскопических систем не связаны с соображениями, специфическими для классической теории. Эти выводы справедливы и в квантовой статистике.

Среди наборов коммутирующих операторов (в числе, равном числу степеней свободы системы) выделен тот, в представлении которого статистический оператор диагонален. Измерение физических величин, соответствующих этому набору, приводит к ансамблю, распределение вероятностей в котором полностью определяет статистический оператор.

Такое измерение является полным. Оно приводит к полному ансамблю. В общем случае произвольного набора величин имеем дело с неполным измерением и неполным ансамблем. Такое измерение не позволяет найти недиагональные элементы статистического оператора. Больше того, если фактически измеряются вероятности значений или даже только средние значения величин в количестве, меньшем числа степеней свободы (что и может быть реально), то нельзя полностью определить и диагональные элементы. Можно, очевидно, найти лишь некоторые линейные комбинации диагональных матричных элементов статистического оператора. Каждая измеренная вероятность какого-то возможного значения одной физической величины и каждое измеренное среднее значение величины фиксируют по одной линейной комбинации диагональных матричных элементов. Диагональные элементы статистического оператора или указанные их линейные комбинации характеризуют неполный ансамбль и дают сокращенное описание системы.

### 3.3. Уравнение Неймана (квантовое уравнение Лиувилля) для эволюции матрицы плотности.

Рассмотрим временную эволюцию матрицы плотности для ансамбля систем с гамильтонианом  $\hat{H}$ , который не зависит явно от времени. В момент времени  $t$  статоператор (3.14) имеет вид:

$$\rho(x, x', t) = \sum_k w_k \psi_k(x, t) \psi_k^*(x', t), \quad (3.21)$$

где вся зависимость от времени содержится в волновых функциях, а вероятности  $w_k$  не зависят от  $t$ , т.к. они соответствуют распределению систем в ансамбле при  $t = 0$ . Волновые функции  $\psi_k(x, t)$  представляют собой решения уравнения Шредингера, удовлетворяющие начальным условиям:

$$\psi_k(x, t)|_{t=0} = \psi_k(x), \quad (3.22)$$

где  $\psi_k(x)$  - некоторая система волновых функций, определяющих матрицу плотности при  $t = 0$ :

$$\rho(x, x') = \sum_k w_k \psi_k(x) \psi_k^*(x'). \quad (3.23)$$

Если в начальный момент времени относительное число  $w_k$  динамических систем находилось в состоянии  $\psi_k(x, 0)$ , то в момент времени  $t$  такое же число систем будет находиться в состоянии  $\psi_k(x, t)$ .

Изменение состояния  $\psi_k(x, t)$  во времени определяется уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi_k(x, t). \quad (3.24)$$

или, в матричном  $x$ -представлении:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k(x, t)}{\partial t} = \int dx' H(x, x') \psi_k(x', t). \quad (3.25)$$

Соответственно, матрица плотности удовлетворяет уравнению:



$$i\hbar \frac{\partial \rho(x, x', t)}{\partial t} = \int dx'' \sum_k [H(x, x'') w_k \psi_k(x'', t) \psi_k^*(x', t) - w_k \psi_k(x, t) \psi_k^*(x'', t) H(x'', x')] =$$

$$= \int dx'' [H(x, x'') \rho(x'', x', t) - \rho(x, x'', t) H(x'', x')], \quad (3.26)$$

где использовали эрмитовость гамильтониана  $H^*(x, x'') = H(x'', x)$ . Таким образом, мы получаем уравнение эволюции для матрицы плотности — уравнение фон Неймана или квантовое уравнение Лиувилля. В операторном виде записываем его как:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (3.27)$$

где

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}) \quad (3.28)$$

- квантовые скобки Пуассона.

Для систем, находящихся в статистическом равновесии, *статоператор*  $\hat{\rho}$  не зависит явно от времени, и квантовое уравнение Лиувилля приобретает вид:

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0,$$

так что  $\hat{\rho}$  коммутирует с гамильтонианом и является интегралом движения, аналогично ситуации в классической статистической механике. Коммутативность операторов  $\hat{\rho}$  и  $\hat{H}$  и их эрмитовость означают, что они имеют общую систему собственных функций. Поэтому статоператор равновесной системы можно представить в виде:

$$\rho(x, x') = \sum_k w_k(E_k) \psi_k(x) \psi_k^*(x'), \quad \hat{\rho} \psi_k(x) = w_k(E_k) \psi_k(x), \quad (3.29)$$

где волновые функции уже есть собственные функции гамильтониана (стационарного уравнения Шредингера):

$$\hat{H} \psi_k(x) = E_k \psi_k(x).$$

В квантовой механике не все собственные функции являются допустимыми, а лишь те, которые удовлетворяют необходимым свойствам симметрии. Например, для системы фермионов допустимы только антисимметричные, а для бозонов — симметричные (связь спина и статистики). Поэтому в (3.29) предполагается суммирование не по всем, а только по допустимым квантовым состояниям системы.

Решение уравнения (3.27) можно записать как

$$\hat{\rho}(t) = \hat{S}(t) \hat{\rho}(0) \hat{S}^+(t), \quad \frac{\partial \hat{S}(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_t \hat{S}(t), \quad (3.30)$$

где  $\hat{S}(t)$  – оператор эволюции, удовлетворяющий соотношению, нижний индекс  $t$  указывает на возможную явную зависимость от времени (посредством переменных внешних полей). В отсутствие явной зависимости гамильтониана от времени  $\hat{S}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ . Определяемая (3.30) зависимость  $\hat{\rho}(t)$  отвечает унитарному преобразованию, при котором  $\hat{\rho}(t)$  остается самосопряженным оператором:  $\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}^+(t)$ , и сохраняется нормировка:  $Sp(\hat{\rho}(t)) = 1$ .

В соответствии с общим правилом вычисления средних для среднего величины  $A$  имеем в произвольный момент  $t$

$$\langle \hat{A}_t \rangle^t = \text{Sp}(\hat{\rho}(t) \hat{A}_t). \quad (3.31)$$

Подставляя сюда (3.30) и совершая циклическую перестановку под знаком Sp, получим

$$\langle \hat{A}_t \rangle^t = \text{Sp}(\hat{\rho}(0) \hat{A}_t(t)) = \langle \hat{A}_t(t) \rangle^0, \quad (3.32)$$

где

$$\hat{A}_t(t) = \hat{S}^+(t) \hat{A}_t \hat{S}(t). \quad (3.33)$$

Формулы (3.31) и (3.32) соответствуют вычислению средних в представлении Шредингера и представлении Гейзенберга. Эквивалентность (3.31) и (3.32) может быть выражена соотношением  $\langle \hat{A}_t(0) \rangle^t = \langle \hat{A}_t(t) \rangle^0$ , где  $\hat{A}_t(0) \equiv \hat{A}_t$  и  $\langle \rangle^t$  понимается как операция усреднения со статистическим оператором  $\hat{\rho}(t)$ . Из (3.32) и (3.30) вытекает равенство производной по времени от среднего и среднего от производной по времени. Последняя, как ясно из (3.33) и (3.30), дается формулой

$$\frac{d\hat{A}_t(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{A}_t(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_t(t)]. \quad (3.34)$$

#### 3.4. Правила соответствия квантовой и классической статистик.

Сформулируем правила соответствия, по которым все основные формулы статистической механики переводятся с классического языка на квантовый и наоборот:

1. Фазовым величинам  $A(q, p)$  и функции распределения  $\rho(q, p)$  сопоставляются эрмитовые квантово-механические операторы  $\hat{A}$  и статистический оператор  $\hat{\rho}$ .
2. Скобке Пуассона  $\{Q(q, p), G(q, p)\}$  сопоставляется коммутатор  $(i/\hbar) [\hat{Q}, \hat{G}]$ .
3. Операции интегрирования  $\int d\Gamma'$  сопоставляется операция Sp.

Для вычисления средних в представлении, в котором  $\hat{\rho}$  диагонален (в рассматриваемый момент), правила соответствия могут быть переформулированы так: фазовым величинам  $A(q, p)$  и плотности вероятности  $\rho(q, p)$  нахождения в отдельных ячейках фазового пространства сопоставляются диагональные элементы  $A_{nn}$  и вероятность  $w_n$ , операции же  $\int d\Gamma'$  сопоставляется операция  $\sum_n$ .

Установленные правила соответствия сближают классическое рассмотрение с квантовым и делают во многом схожим общий характер закономерностей классической и квантовой статистик.

## Лекция 4. Энтропия квантовых и классических систем. Равновесные и квазиравновесные распределения. Экстремальный энтропийный принцип.

Как было показано в предыдущих лекциях, статистическое описание построено, если известно распределение по состояниям в фазовом пространстве в случае классической статистики и матрица плотности в случае квантовой статистики. Рассмотрим теперь соображения, позволяющие установить явный вид этих распределений в случае равновесных и квазиравновесных систем.

### 4.1. Энтропия квантовых и классических систем.

Фундаментальной характеристикой статистического разброса, иначе хаотичности распределения или ансамбля Гиббса, является *энтропия*, определяемая равенством

$$\sigma \equiv -\sum_i w_i \ln w_i. \quad (4.1)$$

Здесь  $w_i$  — функция распределения, нормированная согласно  $\sum_i w_i = 1$ ; индекс  $i$  нумерует отдельные члены ансамбля, т. е. характеризует значения величины, измерение которой приводит к рассматриваемому ансамблю. Если индекс  $i$  меняется непрерывно, то суммирование по нему заменяется интегрированием. Величину  $w_i$  можно условно назвать вероятностью  $i$ -го состояния. Следует помнить, однако, что только для полного ансамбля такое состояние можно рассматривать как чистое квантовое или классическое механическое состояние системы.

Определение (4.1) соответствует пониманию энтропии как величины, относящейся ко всему ансамблю, а не к отдельному его члену. Энтропия при этом является функционалом от всей функции распределения. Очевидно, определению энтропийного функционала (4.1) можно придать форму среднего:

$$\sigma \equiv -\langle \ln w_i \rangle, \quad (4.2)$$

где усредняемая по ансамблю величина сама зависит от функции распределения — является ее логарифмом.

Покажем, что в соответствии с общим смыслом энтропии как меры статистического разброса вероятностей, определение (4.1) удовлетворяет, следующим трем требованиям.

1. Энтропия принимает максимальное значение в наиболее «хаотичном» ансамбле, в котором все его члены встречаются с одинаковой вероятностью.
2. Энтропия принимает минимальное значение в наиболее «упорядоченном» ансамбле, в котором с достоверностью встречается только один его член.
3. Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы, состоящей из двух статистически независимых подсистем, равна сумме энтропии каждой из подсистем.

Легко находим первую и вторую вариации энтропийного функционала при произвольных бесконечно малых приращениях  $\delta w_i$  независимых переменных  $w_i$ :

$$\delta\sigma \equiv -\sum_i (1 + \ln w_i) \delta w_i, \quad (4.3)$$

$$\delta^2\sigma \equiv -\sum_i (1/w_i) (\delta w_i)^2. \quad (4.4)$$

Как видно из (4.4),  $\delta^2\sigma < 0$  при  $w_i \geq 0$  и произвольных вещественных  $\delta w_i$ , что означает важное свойство «выпуклости» энтропийного функционала. Учитывая теперь по методу

Лагранжа связь, налагаемую на  $\delta w_i$  нормировочным соотношением  $\sum_i w_i = 1$ , получим с помощью (4.3) условие экстремальности энтропии

$$\sum_i [1 + \ln w_i - (\alpha + 1)] \delta w_i = 0, \quad (4.5)$$

где  $\alpha + 1$  — множитель Лагранжа, определяемый из нормировочного условия. Поскольку в (4.5) все вариации  $\delta w_i$  уже произвольны (независимы), то  $\ln w_i = \alpha$ , так что вероятности  $w_i$  экстремального распределения равны  $e^\alpha$  и не зависят от  $i$ . Поскольку же  $\delta^2 \sigma < 0$  при любых вещественных  $\delta w_i$  (в том числе и сохраняющих нормировку), то найденное экстремальное распределение дает максимум энтропии при дополнительном условии нормировки. Но независимость  $w_i$  от  $i$  означает полную хаотичность ансамбля. Первое требование к энтропии, таким образом, действительно выполнено.

В справедливости второго требования убедимся для простоты лишь при дискретном  $i$ . Тогда  $0 \leq w_i \leq 1$ , и функционал (4.1) есть, очевидно, положительная величина, которая лишь в одном-единственном случае принимает нулевое и, следовательно, наименьшее значение: когда с достоверностью встречается только один, скажем  $i_0$ -й, член ансамбля, т.е.  $w_{i_0} = 1$ ,  $w_i = 0$   $i \neq i_0$ . Этот минимум не обнаруживается в экстремальном условии (4.5), поскольку в нем не учитывалась знакоопределенность  $w_i$ .

Наконец, если система разбивается на две статистически независимые подсистемы, задание состояний которых,  $i_1$  и  $i_2$ , подразумевает задание состояния  $i$  составной системы, то функция распределения мультипликативна:  $w_i = w_{i_1} w_{i_2}$ , а ее логарифм аддитивен:  $\ln w_i = \ln w_{i_1} + \ln w_{i_2}$ . Но тогда из (4.2) видна и аддитивность самой энтропии.

Можно было бы показать и обратное: из сформулированных трех требований следует (с точностью до постоянного положительного множителя) выражение (4.1) для энтропии. Отметим, что наряду с энтропией говорят и об обратной ей по знаку величине — информации. Саму энтропию (4.1) называют при этом информационной энтропией.

В случае квантовой статистики распределение вероятностей в выбранном ансамбле дается диагональными элементами  $\rho_{nn}$  статистического оператора в представлении величин, измерение которых приводит к данному статистическому ансамблю. В соответствии с общим определением (4.1) энтропия поэтому имеет вид

$$\sigma \equiv - \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}. \quad (4.6)$$

Каждому ансамблю при этом соответствует своя энтропия. В полном ансамбле статистический оператор  $\hat{\rho}$  диагонален. Поскольку вместе с  $\hat{\rho}$  диагонален и оператор  $\ln \hat{\rho}$ , причем  $(\ln \hat{\rho})_{nn'} = \delta_{nn'} \ln w_n$ , то

$$\sigma \equiv -Sp(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\langle \ln \hat{\rho} \rangle. \quad (4.7)$$

Хотя соотношение (4.7) и не зависит от представления, оно характеризуют лишь энтропию полного ансамбля. Очевидно, вместе с  $\rho_{nn}$  в полном ансамбле не зависят от времени и сами выражения (4.6) и (4.7). Это естественно, поскольку параллельно с развитием системы во времени меняется и набор измеряемых в полном ансамбле величин  $\hat{A}_t(t) = \hat{S}^+(t) \hat{A}_t \hat{S}(t)$ , диагонализующих в данный момент оператор  $\hat{\rho}(t)$ .

При варьировании  $\hat{\rho}$  на бесконечно малый самосопряженный оператор  $\delta \hat{\rho}$  получают соответствующие вещественные приращения  $\delta w_n$  и его собственные значения. В частности, при  $w_n \geq 0$  по-прежнему будет  $\delta^2 \sigma < 0$ . Замечая, что циклическая перестановка по-

зволяет под знаком  $Sp$  находить первую вариацию операторной функции как обычной функции числового аргумента, можем и непосредственно из (4.7) получить

$$\delta\sigma \equiv -Sp[(1 + \ln \hat{\rho})\delta\hat{\rho}]. \quad (4.8)$$

Эквивалентность (4.8) и (4.3) (с заменой  $i$  на  $n$ ) видна из  $(\delta\hat{\rho})_{nn} = \delta w_n$ , что справедливо с требуемой для первой вариации точностью. Действительно, как известно из теории возмущений, поправка первого порядка к собственному значению равна диагональному элементу возмущающего оператора.

В случае полного ансамбля классической статистики роль  $i$  и  $w_i$  в (4.1) играют соответственно ячейка фазового пространства и вероятность  $\rho(q, p)$  нахождения в ней системы. Поскольку «суммирование» по ячейкам равносильно применению операции  $\int d\Gamma'$ , то из (4.1) получаем для энтропии полного ансамбля

$$\sigma \equiv -\int d\Gamma' \rho(q, p) \ln \rho(q, p) = -\langle \ln \rho \rangle, \quad (4.9)$$

что аналогично (4.7). Считая функцию  $\rho(q, p)$  нормированной на физически неразличимые состояния, обеспечиваем аддитивность ее логарифма и ее безразмерность, а значит — и аддитивность и безразмерность энтропии.

С помощью (4.3) и (4.4) находим первую и вторую вариации от (4.9) при изменении  $\rho(q, p)$  на бесконечно малую величину  $\delta\rho(q, p)$ :

$$\delta\sigma \equiv -\int d\Gamma' [1 + \ln \rho(q, p)] \delta\rho(q, p), \quad (4.10)$$

$$\delta^2\sigma \equiv -\int d\Gamma' [1/\rho(q, p)] [\delta\rho(q, p)]^2. \quad (4.11)$$

Из (4.11) следует  $\delta^2\sigma < 0$  (при  $\rho(q, p) \geq 0$  и произвольных вещественных  $\delta\rho(q, p)$ ). Далее, замечая, что вероятность нахождения системы в ячейке фазового пространства не меняется со временем при развитии ячейки по уравнениям движения (как не меняется и сам объем ячейки), приходим к выводу о независимости энтропии от времени. Как и в квантовом случае, можно было бы ввести и энтропию неполного ансамбля. Она может меняться во времени.

## 4.2. Равновесные и квазиравновесные распределения. Экстремальный энтропийный принцип.

Мы уже говорили, что, давая исчерпывающие вероятностно-статистические сведения о макроскопической системе, полная функция распределения или статистический оператор описывают *макроскопическое состояние* системы. Система в заданном макроскопическом состоянии находится с определенными вероятностями в большом количестве различных микроскопических состояний (классических механических или чистых квантовых состояний). Об усредненных по распределению вероятностей микроскопических значениях величин говорят при этом как о макроскопических значениях, или просто как о макроскопических величинах.

Являясь решением уравнения Лиувилля, полная функция распределения или статистический оператор меняются, в общем случае, с течением времени. Макроскопическое состояние при этом называют неравновесным состоянием, а о его развитии во времени говорят как о неравновесном процессе в системе. Основная задача статистической физики

— определение статистического распределения для ансамбля системы — имеет два аспекта:

1. Мы должны правильно описать динамику системы; иначе говоря, распределение должно быть решением уравнения Лиувилля.
2. Поскольку уравнение Лиувилля является дифференциальным уравнением по времени, самого уравнения недостаточно для нахождения частного решения, соответствующего заданному ансамблю. Поэтому требуется сформулировать начальное (или граничное) условие, отбирающее нужное решение уравнения Лиувилля.

Проблема выбора решения уравнения Лиувилля возникает даже в случае равновесного состояния. Так как равновесное статистическое распределение не зависит от времени, классическое и квантовое уравнения Лиувилля указывают лишь на то, что любое равновесное распределение должно удовлетворять соотношениям

$$\{H, \rho\} = 0 \text{ (классический случай),} \quad (4.12)$$

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \text{ (квантовый случай),} \quad (4.13)$$

где в первой строке стоит скобка Пуассона для фазовых функций, а во второй — коммутатор операторов. Эти равенства означают, что равновесные функции распределения и равновесные статистические операторы зависят только от интегралов движения. Если мы к тому же предположим, что эти интегралы движения однозначны и аддитивны, мы можем сделать более определенные заключения о возможной форме равновесных распределений. В самом деле, существует только четыре таких интеграла движения: энергия  $H$ , полный импульс  $\vec{P}$ , полный момент импульса  $\vec{M}$  и полное число частиц  $N$ . Число существенных интегралов движения уменьшается, если система находится в неподвижном сосуде. Тогда в равновесном состоянии полный импульс и момент импульса равны нулю и их можно не учитывать. Остаются только энергия и полное число частиц. Для простоты мы ограничимся этим случаем, так как включение других интегралов движения не представляет особой проблемы.

Итак, для классической системы с фиксированным числом частиц равновесная функция распределения должна иметь вид

$$\rho_e \equiv \rho_e(H(q, p)). \quad (4.14)$$

Если число частиц не фиксировано, но сохраняется для каждого члена статистического ансамбля, то равновесная функция распределения может быть записана в виде

$$\rho_e \equiv \rho_e(H_N(q, p), N), \quad (4.15)$$

где  $N$  рассматривается как дополнительная дискретная переменная. При этом условие нормировки должно включать в себя суммирование по всем значениям  $N$ .

В квантовой статистической механике равновесный статистический оператор, описывающий систему с заданным числом частиц, является некоторой функцией гамильтониана  $\hat{\rho}_e \equiv \hat{\rho}_e(\hat{H})$ . Если число частиц в системе не задано, оно должно рассматриваться как еще один интеграл движения:  $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$ , где  $\hat{N}$  — оператор с положительными собственными значениями  $0, 1, 2, \dots$ . Тогда в равновесном состоянии

$$\hat{\rho}_e \equiv \hat{\rho}_e(\hat{H}_N, N), \quad (4.16)$$

Отметим, что равновесное распределение может зависеть от некоторых внешних макроскопических параметров, определяющих ансамбль. Например, распределение

$\rho_e(H(q, p))$  параметрически зависит от объема и полного числа частиц  $N$ , если оно сохраняется для всех систем ансамбля.

Приведенные выше рассуждения, основанные на законах механики и уравнении Лиувилля, не определяют однозначно равновесное распределение. Мы выяснили только, что равновесное распределение является функцией интегралов движения, но для построения конкретных распределений для заданных макроскопических состояний требуются дополнительные постулаты.

Понимая равновесное состояние как состояние с наибольшим разупорядочиванием при заданных макроскопических условиях, положим, что равновесная функция распределения  $\rho_e(q, p)$  или квантомеханический статистический оператор  $\hat{\rho}_e$  определяются из экстремального энтропийного принципа. Согласно данному принципу,  $\rho_e(q, p)$  или  $\hat{\rho}_e$  дает максимум энтропии при условии нормировки и дополнительных условиях, что заданы средние значения параметров сокращенного описания, характеризующие макросостояние системы.

Рассмотрим сначала, как строится равновесное распределение в классической теории. Если параметрами сокращенного описания являются средние значения  $\langle A_m \rangle$  некоторых величин, то налагаемые условия сводятся к следующим:

$$\int d\Gamma' \rho(q, p) = 1, \quad (4.17)$$

$$\int d\Gamma' A_m(q, p) \rho(q, p) = \langle A_m \rangle, \quad (4.18)$$

а экстремальный энтропийный принцип записывается так:

$$\delta \left\{ -\int d\Gamma' \rho \ln \rho - [\Phi - 1] \int d\Gamma' \rho - \sum_m F_m \int d\Gamma' A_m \rho \right\} = 0, \quad (4.19)$$

где  $\Phi - 1$  и  $F_m$  — множители Лагранжа, связанные с условиями (4.17), (4.18). Отсюда получаем

$$-\int d\Gamma' \left[ \ln \rho + \Phi + \sum_m F_m A_m \right] \delta \rho = 0. \quad (4.20)$$

Ввиду произвольности  $\delta \rho(q, p)$ , имеем для экстремального распределения

$$\rho_e = \exp \left[ -\Phi - \sum_m F_m A_m(q, p) \right]. \quad (4.21)$$

Подставляя его в (4.17), (4.18), получим уравнения

$$\int d\Gamma' \rho_e = 1, \quad (4.22)$$

$$\int d\Gamma' A_m(q, p) \rho_e = \langle A_m \rangle, \quad (4.23)$$

определяющие множители Лагранжа  $\Phi$  и  $F_m$  через средние  $\langle A_m \rangle$ . Из  $\delta^2 \sigma < 0$  следует, что даваемое распределением (4.21) значение энтропии  $\sigma \equiv -\int d\Gamma' \rho_e \ln \rho_e$ , ввиду (4.22), (4.23), равно

$$\sigma = \Phi + \sum_m F_m \langle A_m \rangle, \quad (4.24)$$

является максимальным, а само распределение — равновесным.

Выясним теперь, как в квантовой теории строится равновесный статистический оператор  $\hat{\rho}_e$ . Пусть параметрами сокращенного описания являются средние значения  $\langle A_m \rangle$  некоторых величин. Вспоминая, что вторая вариация энтропии по-прежнему отрицательна, а первая вариация дается формулой (4.8), легко получаем квантовое обобщение (4.21) с заменой распределения  $\rho_e$  на оператор  $\hat{\rho}_e$  и фазовых функций  $A_m(q, p)$  на операторы  $\hat{A}_m$ . Очевидно, выражение (4.21) для квазиравновесного оператора будет справедливо и тогда, когда операторы  $\hat{A}_m$  из рассматриваемого набора не коммутируют между собой. Если же они коммутируют, то оператор  $\hat{\rho}_e$  в (4.21) диагонален в представлении, в котором одновременно диагональны  $\hat{A}_m$ .

Рассмотрим пример, когда число коммутирующих величин, для которых заданы вероятности значений, совпадает с числом степеней свободы. Поскольку вероятности равны диагональным элементам статистического оператора в представлении данных величин, то заданными являются все диагональные элементы  $\rho_{nn}$ . Замечая, что недиагональные элементы у  $\hat{\rho}_e$  равны нулю, получаем

$$(\hat{\rho}_e)_{nn'} = \rho_{nn} \delta_{nn'}. \quad (4.29)$$

Энтропия  $\sigma \equiv -Sp(\hat{\rho}_e \ln \hat{\rho}_e)$  может быть, ввиду (4.29), записана как

$$\sigma \equiv -\sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}. \quad (4.30)$$

Подведем итоги и сделаем некоторые общие выводы. Обеспечивая при заданных параметрах сокращенного описания максимум энтропии, функция  $\rho_e$  (оператор  $\hat{\rho}_e$ ) описывает тем самым наиболее представительное при заданных параметрах макроскопическое состояние – равновесное состояние. Если допустить теперь, что параметры сокращенного описания медленно меняются во времени, то, как ясно из (4.22), (4.23) и (4.28), вид функциональной зависимости функции  $\rho_e$  (оператора  $\hat{\rho}_e$ ) от динамических переменных системы целиком определяется в каждый момент  $t$  параметрами сокращенного описания. Можно сказать, что при меняющихся во времени параметрах сокращенного описания функция  $\rho_e$  (оператор  $\hat{\rho}_e$ ) описывает некоторое воображаемое равновесное состояние, которое было бы, если бы в системе в каждый момент  $t$  при заданных в этот момент параметрах успевало установиться равновесие. Такое воображаемое равновесное состояние может быть названо квазиравновесным.

Будучи максимально возможной при заданном сокращенном описании, энтропия (4.24) и (4.30) имеет особо важное значение. Она называется энтропией системы (при заданном сокращенном описании).



## Лекция 5. Микроканоническое распределение, статистический вес и температура. Эргодическая гипотеза. Каноническое распределение, статистическая сумма и свободная энергия.

Используем полученные в предыдущей лекции результаты, и, в частности, максимальный энтропийный принцип, для нахождения равновесных распределений для изолированных систем и систем, поддерживающих тепловой контакт с окружением при заданном объеме и числе частиц в системе. Такие распределения в классической и квантовой статистике называют микроканоническим и каноническим распределениями Гиббса, а соответствующие равновесные статистические ансамбли – микроканоническим и каноническим ансамблями.

### 5.1. Микроканоническое распределение, статистический вес и температура. Эргодическая гипотеза.

Рассмотрим равновесный статистический ансамбль замкнутых изолированных систем с постоянными объемом  $V$  и числом частиц  $N$ . Предполагается, что все системы имеют одинаковую энергию  $E$  с точностью до малого отклонения  $\Delta E \ll E$ . Такой ансамбль представляет макроскопическое состояние с заданными внешними параметрами  $E, V$  и  $N$ .

Сначала мы рассмотрим классический случай. Пусть  $\rho_e(H(q, p))$  — некоторая равновесная функция распределения, отличная от нуля только в области фазового пространства  $\Delta\Gamma$ , которая определяется неравенствами  $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$ . В согласии со сказанным в предыдущем разделе, эта функция должна обеспечивать максимум энтропии ансамбля  $\sigma = -\int d\Gamma' \rho(q, p) \ln \rho(q, p)$  при условии нормировки. Действуя по схеме, изложенной в разделе 4, получим по аналогии с (4.21)

$$\rho_e = \begin{cases} \exp(-\Phi), & (\text{при } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E), \\ 0 & (\text{вне } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E). \end{cases}, \quad (5.1)$$

причем, очевидно, величина  $\Phi$  не зависит от фазовых переменных. Соотношение (5.1) показывает, что функция  $\rho_e$  постоянна внутри области фазового пространства  $\Delta\Gamma$ . Из условия нормировки  $\int d\Gamma' \rho_e = 1$ , мы находим  $\Delta\Gamma' = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\Gamma' = \exp(\Phi)$  и

$$\rho_e = \begin{cases} 1/\Delta\Gamma' & (\text{при } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E), \\ 0 & (\text{вне } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E). \end{cases}. \quad (5.2)$$

Экстремальное распределение (5.2) определяет равновесное микроканоническое распределение Гиббса. Оно выражает принцип равновероятности всех доступных микроскопических динамических состояний изолированной системы в заданном макроскопическом состоянии изолированной системы. Фактически — это простейшее мыслимое предположение, мы считаем, что ни одно из микросостояний не является как-то выделенным, все равноправны, а системы из ансамбля, в ходе своего движения в фазовом пространстве, абсолютно случайно оказываются то в одном, то в другом микросостоянии в пределах области объемом  $\Delta\Gamma$ , в которой пребывают их фазовые траектории. Естественно, что вывести это распределение из чисто механических соображений практически невозможно, а его оправданием может быть только соответствие его следствий с экспериментом. То, что

макроскопическое состояние систем в микроканоническом ансамбле определяется тремя экстенсивными параметрами  $E, N, V$ , означает, что  $\Phi$  и  $\Delta\Gamma'$  являются функциями  $E, N, V$ .

Число  $\Delta\Gamma'$  микросостояний при  $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E$  называют *статистическим весом*. Очевидно, справедливо для системы из  $N$  взаимодействующих частиц

$$\Delta\Gamma' = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} dqdp . \quad (5.3)$$

В более компактной форме распределение (5.2) можно записать как

$$\rho_e = \frac{1}{\Delta\Gamma'} \left[ \theta(H(q, p) - E) - \theta(H(q, p) - E - \Delta E) \right] , \quad (5.4)$$

причем функция Хевисайда  $\theta$  отлична от нуля только в промежутке  $0 \leq H(q, p) - E \leq \Delta E$ , где она равна единице. В случае классической механики можно перейти к пределу  $\Delta E \rightarrow 0$  и, учитывая равенство

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\theta(x) - \theta(x - \Delta x)}{\Delta x} = \theta'(x) ,$$

переписать соотношение (5.4) в виде сингулярного распределения

$$\rho_e = \frac{1}{d\Gamma'/dE} \frac{d\theta(H(q, p) - E)}{dE} = \frac{\delta(H(q, p) - E)}{d\Gamma'/dE} , \quad (5.5)$$

где  $d\Gamma'/dE$  — *плотность состояний* на поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве. Из условия нормировки очевидно, что

$$d\Gamma'/dE = \int d\Gamma' \delta(H(q, p) - E) . \quad (5.6)$$

Для классических систем конечный энергетический слой  $\Delta E$  вводится с той целью, чтобы равновесная функция распределения не была сингулярной. В термодинамическом пределе  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  и  $N/V = \text{const}$  величина слоя не влияет на измеряемые физические величины.

Из формул (4.16), (5.1) и (5.2) находим

$$\sigma(E, V, N) = \Phi(E, V, N) = \ln \Delta\Gamma'(E, V, N) . \quad (5.7)$$

Квантовый микроканонический ансамбль и соответствующий микроканонический статистический оператор определяются аналогичным путем. Предположим, что все системы из ансамбля находятся в микросостояниях с энергиями  $E_k$  в интервале  $E \leq E_k \leq E + \Delta E$  при  $\Delta E \ll E$ . Как и ранее, такой ансамбль представляет макроскопическое состояние с заданными внешними параметрами  $E, V$  и  $N$ . Из условия максимума энтропии и условия нормировки получаем, что статистический оператор для квантового микроканонического ансамбля может быть записан как

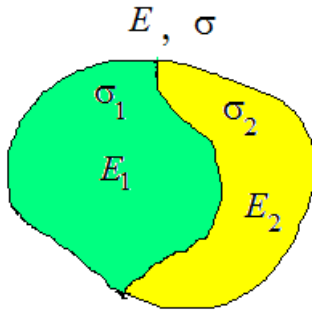
$$\rho(x', x) = \sum_{1 \leq k \leq \Delta\Gamma'} w(E_k) \psi_k(x') \psi_k^*(x) , \quad (5.8)$$

где

$$w(E_k) = \begin{cases} 1/\Delta\Gamma' & (\text{при } E \leq E_k \leq E + \Delta E), \\ 0 & (\text{вне } E \leq E_k \leq E + \Delta E), \end{cases} \quad (5.9)$$

волновые функции  $\psi_k(x)$  чистых квантовых состояний с энергиями  $E_k$  удовлетворяют уравнению  $\hat{H}\psi_k(x) = E_k\psi_k(x)$ . Статистический вес  $\Delta\Gamma(E, V, N) = \exp(\Phi)$  равен количеству квантовых состояний в слое  $E \leq E_k \leq E + \Delta E$ , именно поэтому он и фигурирует в (5.8). Энтропия для квантового микроканонического ансамбля определяется прежним соотношением (5.7).

Формула (5.7) очень важна, так как она устанавливает возможность прямого вычисления термодинамических величин для изолированной системы в квантовой и классической статистике.



Рассмотрим изолированную систему с энергией  $E$ , состоящую из двух подсистем, между которыми есть тепловой контакт. Энергия  $E$  есть сумма энергий  $E_1$  и  $E_2$  каждой из подсистем:  $E = E_1 + E_2$ . То же самое касается энтропии  $\sigma$  системы, причем энтропия каждой из подсистем является функцией энергии этой же подсистемы:  $\sigma = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2)$ .

Энтропия  $\sigma$  системы имеет максимально возможное (при данной энергии  $E$  системы) значение. Поскольку  $E_2 = E - E_1$ , где  $E$  – постоянная, то  $\sigma$  есть в действительности функция одной независимой переменной, и необходимое условие максимума можно написать в виде

$$\frac{d\sigma}{dE_1} = \frac{d\sigma_1(E_1)}{dE_1} + \frac{d\sigma_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{d\sigma_1(E_1)}{dE_1} - \frac{d\sigma_2(E_2)}{dE_2} = 0, \quad (5.10)$$

откуда

$$\frac{d\sigma_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d\sigma_2(E_2)}{dE_2}. \quad (5.11)$$

Этот вывод без труда обобщается на случай любого числа тел, находящихся в равновесии друг с другом.

Таким образом, если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то производная энтропии по энергии для всех ее частей одинакова, т. е. постоянна вдоль всей системы:

$$\frac{d\sigma}{dE} = \beta = const. \quad (5.12)$$

Величину, обратную производной энтропии системы  $\sigma$  по ее энергии  $E$ , называют *абсолютной температурой*. Температуры подсистем, находящихся в равновесии друг с другом, следовательно, одинаковы. Как и энтропия, температура является, очевидно, величиной чисто статистического характера, имеющей смысл исключительно для макроскопических тел.

Так как энтропия  $\sigma$  была пока определена как безразмерная величина, то величина  $\beta$  имеет размерность единица на энергию. Поэтому из данного выше определения следует, что температура имеет размерность энергии и потому может измеряться в единицах энергии, например, в джоулях. Однако на практике принято измерять температуру в особых единицах, называемых *градусами Кельвина* или просто градусами. Переводной коэффициент между джоулями и градусами, т. е. число джоулей в градусе, называется постоянной Больцмана и обозначается обычно буквой  $k_B$  ( $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град). Тогда температура  $T$  равна

$$T = \frac{1}{dS/dE} = \frac{1}{k_B \beta}, \quad (5.13)$$

где  $S \equiv k_B \sigma$  – размерная энтропия. Соотношение (5.7) для размерной энтропии имеет вид

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Delta \Gamma'(E, V, N). \quad (5.14)$$

– одна из возможных записей знаменитой формулы Больцмана для равновесной энтропии изолированной системы, приведенной на его надгробии. В книге Кубо говорится, что сам Больцман, насколько известно, никогда не писал в явном виде формулу (5.14). Эту формулу дал Планк в своих знаменитых лекциях по теории теплового излучения, подчеркнув тогда, что эта формула определяет энтропию однозначно, не оставляя неопределенности в выборе аддитивной постоянной.

Соотношение (5.13) с учетом (5.14) устанавливает связь статистического веса с температурой:

$$k_B \left( \frac{\partial \ln \Delta \Gamma'(E, V, N)}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad (5.15)$$

Максимальность энтропии для равновесного состояния изолированной системы позволяет установить следующее важное свойство температуры. Рассмотрим два тела, составляющие вместе замкнутую систему, но не находящиеся в равновесии друг с другом. Их температуры  $T_1$  и  $T_2$  различны. С течением времени между телами будет устанавливаться равновесие, причем их температуры будут постепенно выравниваться. Их общая энтропия  $S = S_1 + S_2$  должна при этом возрастать, т. е. ее производная по времени положительна:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0, \quad (5.16)$$

Поскольку полная энергия сохраняется, то  $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$ , так что

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0. \quad (5.17)$$

Пусть температура второго тела выше температуры первого ( $T_1 < T_2$ ). Тогда  $\frac{dE_1}{dt} > 0$  (соответственно  $\frac{dE_2}{dt} < 0$ ). Другими словами, энергия второго тела уменьшается, а энергия первого увеличивается. Это свойство температуры можно сформулировать так: энергия переходит от тел с более высокой температурой к телам с более низкой температурой.

Как уже отмечалось, микроканоническое распределение обычно постулируется в равновесной статистической механике. Между тем предположение о равновероятности динамических состояний замкнутой, энергетически изолированной системы – разумная, но отнюдь не очевидная гипотеза. *Гипотеза* о том, что микроканонический ансамбль действительно описывает макроскопическое состояние замкнутой, энергетически изолированной системы, т. е., что статистические средние, вычисленные с помощью функции распределения, совпадают с наблюдаемыми значениями физических величин, суть один из основных постулатов равновесной статистической механики. Наблюдаемые значения физических величин можно вычислять и как средние по некоторому времени наблюдения. Проблема обоснования возможности замены средних по времени статистическими средними по фазовому пространству или по микросостояниям носит название *эргодической проблемы*.

Эта проблема весьма сложна и, несмотря на ряд важных результатов, полученных, в основном математиками, еще не решена. Физически этот результат обычно связывают с *эргодической гипотезой* о том, что фазовая траектория замкнутой системы в течение достаточно длительного времени обязательно проходит сколь угодно близко к любой заданной точке на эргодической поверхности.

## 5.2. Каноническое распределение, статистическая сумма и свободная энергия.

Микроканоническое распределение полезно для исследования общих вопросов, так как из всех распределений Гиббса оно в наибольшей степени связано с механикой (все заданные параметры  $E$ ,  $N$  и  $V$  имеют механический смысл). Однако чаще приходится рассматривать не энергетически изолированные системы, а системы, находящиеся в тепловом контакте с окружением. Если система способна к тепловому контакту, то ее энергия может флуктуировать относительно некоторого среднего значения для рассматриваемого равновесного ансамбля. Равновесный статистический ансамбль, описывающий равновесные состояния системы с заданными  $N$ ,  $V$  и  $\bar{E}$  называют *каноническим ансамблем*.

Таким образом, мы имеем ситуацию, в которой равновесное распределение может быть найдено по максимальному энтропийному принципу при дополнительном к нормировке условии

$$\langle H(q, p) \rangle = \bar{E}. \quad (5.18)$$

Тогда из (4.21) и (4.24) для функции распределения и статистического оператора имеем

$$\rho_e = \exp[-\Psi - \beta H], \quad \hat{\rho}_e = \exp[-\Psi - \beta \hat{H}] \quad (5.19)$$

$$\sigma = \Psi + \beta \bar{E}, \quad (5.20)$$

где  $\Psi$  и  $\beta$  множители Лагранжа. Из условия нормировки и (5.18) в классической и квантовой статистической механике имеем

$$\Psi = \ln \int d\Gamma' \exp(-\beta H), \quad \Psi = \ln Sp \left[ \exp(-\beta \hat{H}) \right] = \ln \sum_k \exp(-\beta E_k), \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int d\Gamma' H \exp(-\beta H)}{\int d\Gamma' \exp(-\beta H)} = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial \Psi}{\partial \beta}, \\ \bar{E} &= \frac{\sum_k E_k \exp(-\beta E_k)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial \Psi}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Величины

$$Q \equiv \int d\Gamma' \exp(-\beta H), \quad Q = Sp \left[ \exp(-\beta \hat{H}) \right] = \sum_k \exp(-\beta E_k) \quad (5.23)$$

называются в классической статистике – статистическим интегралом, а в квантовой статистике – статистической суммой.

Проясним термодинамический смысл величин  $\Psi$  и  $\beta$ . Из (5.20) в силу аддитивности величин  $\sigma$  и  $\bar{E}$  следует аддитивность  $\Psi$  и положительность (для сходимости статистического интеграла или суммы) и постоянство  $\beta$  в каждой точке системы. В термодинами-

ке известна аддитивная величина, выражающаяся через линейную комбинацию средней энергии и энтропии системы и удовлетворяющая (5.22). Это свободная энергия системы:

$$F = \bar{E} - TS. \quad (5.24)$$

Аналогом соотношения (5.22) для свободной энергии является соотношение Гиббса-Гельмгольца. Переходя в (5.20) к размерной энтропии (помножая обе части (5.20) на  $k_B$ ) и сравнивая с (5.24), заключаем

$$\Psi = -\frac{F}{k_B T}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \bar{E} = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T}. \quad (5.25)$$

Из соотношения (5.25) в частности следует, что задание параметров  $\bar{E}, V, N$  эквивалентно заданию параметров  $T, V, N$ . Именно эти условия будем в дальнейшем понимать как макроскопические условия для канонического ансамбля.

Подводя итог, перепишем соотношения (5.10), (5.12) и (5.13) для канонического ансамбля в виде

$$\rho_e = \exp\left[\frac{F - H}{k_B T}\right], \quad (5.26)$$

$$F = -k_B T \ln Q, \quad (5.27)$$

$$\bar{E} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}, \quad (5.28)$$

где

$$Q \equiv \int d\Gamma' \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right), \quad Q = \sum_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right). \quad (5.29)$$

Так же, как и соотношение (5.14) для микроканонического ансамбля, которое выражало энтропию через статистический вес, соотношения (5.27), (5.28) позволяет рассчитать свободную энергию и среднюю энергию системы через статистический интеграл или статистическую сумму для канонического ансамбля. Поэтому оно является одним из основных соотношений равновесной статистической физики.

**Лекция 6. Большое каноническое распределение, большая статистическая сумма, химический потенциал и большой термодинамический потенциал. Изотермо-изобарический ансамбль, давление и термодинамический потенциал.**

Используем максимальный энтропийный принцип для нахождения равновесных распределений для систем заданного объема, поддерживающих тепловой контакт и обменивающихся частицами с окружением, и для систем с заданным числом частиц, поддерживающих тепловой контакт при переменном объеме, но при фиксированном внешнем давлении. Такие распределения в классической и квантовой статистике называют *большим каноническим и изотермо-изобарическими распределениями Гиббса*.

**6.1. Большое каноническое распределение, большой термодинамический потенциал и большая статистическая сумма.**

Рассмотрим равновесный статистический ансамбль открытых систем с постоянным объемом  $V$ . Энергия  $E$  и число частиц  $N$  в открытой системе могут принимать разные значения относительно равновесных средних значений  $\bar{E}$  и  $\bar{N}$ . Такой ансамбль описывает макроскопическое состояние с заданными внешними параметрами  $\bar{E}, \bar{N}$  и  $V$  и его называют *большим каноническим ансамблем*.

Равновесное распределение в большом каноническом ансамбле может быть найдено по максимальному энтропийному принципу при дополнительных условиях:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \langle 1 \rangle_N = 1. \quad (6.1)$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \langle H_N \rangle_N = \bar{E}. \quad (6.2)$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \langle N \rangle_N = \bar{N}. \quad (6.3)$$

Обратим внимание, что полное усреднение по состояниям теперь подразумевает и суммирование по числу частиц, от которого зависит гамильтониан и размерность фазового пространства. Тогда из соотношений (4.21) и (4.24) для функции распределения и статистического оператора имеем

$$\rho_{N,e} = \exp[-\Phi - \beta H_N - \nu N], \quad \hat{\rho}_{N,e} = \exp[-\Phi - \beta \hat{H}_N - \nu N] \quad (6.4)$$

$$\sigma = \Phi + \beta \bar{E} + \nu \bar{N}, \quad (6.5)$$

где  $\Phi$ ,  $\beta$  и  $\nu$  – множители Лагранжа. Из (6.1) – (6.3) в классической и квантовой статистической механике находим

$$\begin{aligned} \Phi &= \ln \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma'_N \exp(-\beta H - \nu N), \\ \Phi &= \ln \sum_{N=0}^{\infty} Sp \left[ \exp(-\beta \hat{H}_N - \nu N) \right] = \ln \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\nu N} \sum_k e^{-\beta E_{N,k}}, \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\bar{E} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \int d\Gamma'_N H_N \exp(-\beta H_N)}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \int d\Gamma'_N \exp(-\beta H_N)} = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \beta},$$

$$\bar{E} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \sum_k E_{N,k} \exp(-\beta E_{N,k})}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \sum_k \exp(-\beta E_{N,k})} = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \beta}, \quad (6.7)$$

$$\bar{N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \exp(-vN) \int d\Gamma'_N \exp(-\beta H_N)}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \int d\Gamma'_N \exp(-\beta H_N)} = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial v} = -\frac{\partial \Phi}{\partial v},$$

$$\bar{N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \exp(-vN) \sum_k E_{N,k} \exp(-\beta E_{N,k})}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \sum_k \exp(-\beta E_{N,k})} = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial v} = -\frac{\partial \Phi}{\partial v}, \quad (6.8)$$

Величины

$$\Xi \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \sum_k \exp(-\beta E_{N,k}), \quad \Xi \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-vN) \int d\Gamma'_N \exp(-\beta H_N) \quad (6.9)$$

называются в классической и квантовой статистике *большой статистической суммой*.

Проясним термодинамический смысл величин  $\Phi$ ,  $\beta$  и  $v$ . Из (6.5) в силу аддитивности величин  $\sigma$ ,  $\bar{E}$  и  $\bar{N}$  следует аддитивность  $\Phi$  и постоянство  $\beta$  и  $v$  в каждой точке системы. Как и для канонического ансамбля, для сходимости большой статистической суммы требуется положительность  $\beta$ . А вот положительность  $v$  при этом не требуется, так как с ростом числа частиц системы расстояния между частицами уменьшаются и растет энергия отталкивания, что приводит к росту гамильтониана системы. В термодинамике известна аддитивная величина, выражающаяся через линейную комбинацию средней энергии и энтропии системы и удовлетворяющая (6.5)-(6.8). Это большой термодинамический потенциал  $\Omega$  системы:

$$\Omega = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}, \quad (6.10)$$

где  $\mu$  – химический потенциал частиц системы. Переходя в (6.5) к размерной энтропии (помножая обе части (6.5) на  $k_B$ ) и сравнивая с (6.10), заключаем

$$\Phi = -\frac{\Omega}{k_B T}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad v = -\frac{\mu}{k_B T}. \quad (6.11)$$

$$\bar{N} = -\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{v,T}. \quad (6.12)$$

Из соотношений (6.11) и (6.12) в частности следует, что задание параметров  $\bar{E}, V, \bar{N}$  эквивалентно заданию параметров  $T, V, \mu$ . Именно эти условия будем в дальнейшем понимать как внешние макроскопические условия для большого канонического ансамбля.



Подводя итог, перепишем соотношения (6.4), (6.6) - (6.9) для большого канонического ансамбля в виде

$$\rho_{N,e} = \exp\left[\frac{\Omega - H_N + \mu N}{k_B T}\right], \quad (6.13)$$

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi, \quad (6.14)$$

$$\bar{N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T}, \quad (6.15)$$

где

$$\begin{aligned} \Xi &\equiv \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \int d\Gamma \exp\left(-\frac{H_N}{k_B T}\right), \\ \Xi &\equiv \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \sum_k \exp\left(-\frac{E_{k,N}}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Очевидно, выражение для большой статистической суммы можно переписать и как

$$\Xi \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \mathcal{Q}_N \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right), \quad (6.17)$$

где  $\mathcal{Q}_N$  – статистический интеграл или сумма для канонического ансамбля систем с заданным числом  $N$  частиц. Обобщение на случай систем, состоящих из частиц разного сорта, тривиально: надо заменить в формулах число частиц  $N$  на набор чисел  $\{N_1, N_2, \dots\}$  и химический потенциал  $\mu$  – на набор потенциалов  $\{\mu_1, \mu_2, \dots\}$ , при этом произведения  $\mu N$  переходят в суммы произведений  $\sum_i \mu_i N_i$ :

$$\Xi \equiv \sum_{N_1, \dots, N_m} \mathcal{Q}_{N_1, \dots, N_m} \exp\left(\sum_i \frac{\mu_i N_i}{k_B T}\right). \quad (6.17a)$$

Так же, как и соотношение (5.14) для микроканонического ансамбля или соотношения (5.18), (5.19) для канонического ансамбля, соотношения (6.14), (6.15) позволяют рассчитать большой термодинамический потенциал, среднюю энергию и среднее число частиц системы через большую статистическую сумму. Поэтому оно является одним из основных соотношений равновесной статистической физики.

## 6.2. Изотермо-изобарический ансамбль, термодинамический потенциал Гиббса, давление.

Если контакт между системой с заданным числом частиц  $N$  и окружением с температурой  $T$  осуществлен с помощью подвижной перегородки, то объем системы  $V$  может принимать разные значения. Рассмотрим равновесный статистический ансамбль неизолированных систем с переменным объемом  $V$ , но постоянным числом частиц  $N$ . Энергия  $E$  в неизолированной системе может принимать разные значения относительно равновесного среднего значения  $\bar{E}$ . Пусть среднее равновесное значение объема системы равно  $\bar{V}$ . Такой ансамбль описывает макроскопическое состояние с заданными внешними параметрами  $\bar{E}$ ,  $\bar{V}$  и  $N$ , и его называют *изотермо-изобарическим ансамблем*.

Равновесное распределение в изотермо-изобарическом ансамбле может быть найдено по максимальному энтропийному принципу при условиях:

$$\int_0^{\infty} \langle 1 \rangle_V dV = 1. \quad (6.18)$$

$$\int_0^{\infty} \langle H \rangle_V dV = \bar{E}. \quad (6.19)$$

$$\int_0^{\infty} \langle V \rangle_V dV = \bar{V}. \quad (6.20)$$

Обратим внимание, что полное усреднение по состояниям теперь подразумевает и интегрирование по значениям объема, от которого зависят пределы интегрирования по обобщенным координатам в фазовом пространстве. Тогда из соотношений (4.21) и (4.24) для функции распределения и статистического оператора имеем

$$\rho_{V,e} = \exp[-Y - \beta H - \gamma V], \quad \hat{\rho}_{V,e} = \exp[-Y - \beta \hat{H} - \gamma V] \quad (6.21)$$

$$\sigma = Y + \beta \bar{E} + \gamma \bar{V}, \quad (6.22)$$

где  $Y$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – множители Лагранжа. Из (6.18) – (6.20) в классической и квантовой статистической механике находим

$$Y = \ln \int_0^{\infty} dV \int_{\Gamma_V} d\Gamma' \exp(-\beta H - \gamma V),$$

$$Y = \ln \int_0^{\infty} dV Sp \left[ \exp(-\beta \hat{H} - \gamma V) \right] = \ln \int_0^{\infty} dV \sum_{k(V)} e^{-\beta E_k - \gamma V}, \quad (6.23)$$

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} dV \int_{\Gamma_V} d\Gamma' H \exp(-\beta H - \gamma V)}{\int_0^{\infty} dV \int_{\Gamma_V} d\Gamma' \exp(-\beta H - \gamma V)} = -\frac{1}{\Sigma} \frac{\partial \Sigma}{\partial \beta} = -\frac{\partial Y}{\partial \beta},$$

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} dV \sum_{k(V)} E_k \exp(-\beta E_k - \gamma V)}{\int_0^{\infty} dV \sum_{k(V)} \exp(-\beta E_k - \gamma V)} = -\frac{1}{\Sigma} \frac{\partial \Sigma}{\partial \beta} = -\frac{\partial Y}{\partial \beta}, \quad (6.24)$$

$$\bar{V} = \frac{\int_0^{\infty} dV V \int_{\Gamma_V} d\Gamma' \exp(-\beta H - \gamma V)}{\int_0^{\infty} dV \int_{\Gamma_V} d\Gamma' \exp(-\beta H - \gamma V)} = -\frac{1}{\Sigma} \frac{\partial \Sigma}{\partial \gamma} = -\frac{\partial Y}{\partial \gamma},$$

$$\bar{V} = \frac{\int_0^{\infty} dV V \sum_{k(V)} \exp(-\beta E_k - \gamma V)}{\int_0^{\infty} dV \sum_{k(V)} \exp(-\beta E_k - \gamma V)} = -\frac{1}{\Sigma} \frac{\partial \Sigma}{\partial \gamma} = -\frac{\partial Y}{\partial \gamma}, \quad (6.25)$$

Величины

$$\Sigma \equiv \int_0^\infty dV \sum_{k(V)} \exp(-\beta E_k - \gamma V), \quad \Sigma \equiv \int_0^\infty dV \int_{\Gamma_V} d\Gamma' \exp(-\beta H - \gamma V) \quad (6.26)$$

называются в классической и квантовой статистике *статистической суммой* изотермо-изобарического ансамбля.

Проясним термодинамический смысл величин  $Y$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Из (6.22) в силу аддитивности величин  $\sigma$ ,  $\bar{E}$  и  $\bar{V}$  следует аддитивность  $Y$  и постоянство  $\beta$  и  $\gamma$  в каждой точке системы. Для сходимости статистической суммы  $\Sigma$  требуется положительность  $\beta$  и  $P$ . В термодинамике известна аддитивная величина, выражающаяся через линейную комбинацию средней энергии, энтропии системы и среднего объёма, так что (6.22) выполнено. Это термодинамический потенциал  $G$  Гиббса:

$$G = \bar{E} - TS + p\bar{V}, \quad (6.27)$$

где  $p$  – давление в системе (скалярный параметр в однородной системе). Переходя в (6.5) к размерной энтропии (помножая обе части (6.22) на  $k_B$ ) и сравнивая с (6.27), заключаем

$$Y = -\frac{G}{k_B T}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \gamma = \frac{p}{k_B T}. \quad (6.28)$$

$$\bar{V} = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N,T}. \quad (6.29)$$

Из соотношений (6.28) и (6.29) в частности следует, что задание параметров  $\bar{E}, \bar{V}, N$  эквивалентно заданию параметров  $T, p, N$ . Именно эти условия будем в дальнейшем понимать как внешние макроскопические условия для изотермо-изобарического ансамбля.

Подводя итог, перепишем соотношения (6.21), (6.23) - (6.26) в виде

$$\rho_{V,e} = \exp \left[ \frac{G - H - pV}{k_B T} \right], \quad (6.30)$$

$$G = -k_B T \ln \Sigma, \quad (6.31)$$

$$\bar{V} = -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial \ln \Sigma}{\partial p} \right)_{N,T}, \quad (6.32)$$

где

$$\Sigma \equiv \int_0^\infty dV e^{-\frac{pV}{k_B T}} \int_{\Gamma_V} d\Gamma' e^{-\frac{H}{k_B T}},$$

$$\Sigma \equiv \int_0^\infty dV e^{-\frac{pV}{k_B T}} \sum_{k(V)} e^{-\frac{E_k}{k_B T}}. \quad (6.33)$$

**Лекция 7. Эквивалентность статистических ансамблей. Вывод канонического распределения из микроканонического (теорема Гиббса о каноническом распределении). Основное термодинамическое соотношение в статистической физике. Первое начало термодинамики. Естественные переменные основных термодинамических потенциалов. Теорема о малых добавках. Зависимость термодинамических величин от чисел частиц. Соотношение Гиббса-Дюгема.**

### 7.1. Эквивалентность статистических ансамблей

Величины, определяющие макроскопическое состояние равновесного тела, т.е. вид его полной функции распределения или статистического оператора, называются *термодинамическими*. Для микроканонического ансамбля такими величинами были  $E, N, V$ , для канонического ансамбля это  $T, N, V$ , для большого канонического ансамбля  $T, \mu, V$ , для изотермо-изобарического ансамбля  $T, N, P$ . Все равновесные статистические ансамбли – *термодинамически эквивалентны*. Это означает, что соотношения между термодинамическими величинами, полученные в любом из равновесных ансамблей, в термодинамическом пределе при  $N \rightarrow \infty$  и  $V \rightarrow \infty$  (но при постоянной плотности  $n \equiv N/V$ ) должны совпадать.

Рассмотрим это подробнее. Как мы уже знаем, безразмерная энтропия в микроканоническом, каноническом и большом каноническом ансамблях может быть представлена как

$$\sigma_M = \ln \Delta \Gamma_M = \ln \frac{d\Gamma}{dE} dE_M, \quad d\Gamma/dE = \int d\Gamma' \delta(H(q, p) - E), \quad (7.1)$$

$\Delta \Gamma_M$  – число микросостояний, приходящихся в микроканоническом ансамбле на узкий интервал  $dE_M$  энергии относительно заданного значения энергии  $E$ ,

$$\sigma_K = - \int d\Gamma' e^{(F-H)/k_B T} \ln e^{(F-H)/k_B T} = -(F - \bar{E})/k_B T, \quad (7.2)$$

$$\sigma_{BK} = - \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \int d\Gamma'_N e^{(\Omega-H)/k_B T} \ln e^{(\Omega-H+\mu N)/k_B T} = -(\Omega - \bar{E} + \mu \bar{N})/k_B T, \quad (7.3)$$

нижние индексы указывают на принадлежность к соответствующему ансамблю.

Согласно (1.23) и (7.1) распределение  $\rho(E)$  по энергиям в каноническом ансамбле имеет вид:

$$\rho_K(E) = \int d\Gamma' e^{(F-H)/k_B T} \delta(H - E) = e^{(F-E)/k_B T} \frac{d\Gamma}{dE}. \quad (7.4)$$

Условие нормировки дает

$$\int dE \rho_K(E) = 1. \quad (7.5)$$

Подставляя (7.4) в (7.5), по теореме о среднем находим

$$\int dE e^{(F-E)/k_B T} \frac{d\Gamma}{dE} \equiv e^{(F-\bar{E})/k_B T} \Delta \Gamma_K = 1, \quad (7.6)$$

где величина  $\Delta \Gamma_K \equiv \left. \frac{d\Gamma}{dE} \right|_{E=\bar{E}} \Delta E_K$  дает число микросостояний, приходящихся в каноническом ансамбле на интервал  $\Delta E_K$  разброса энергии относительно среднего значения энергии  $\bar{E}$ . Соотношение (7.6) позволяет переписать выражение для энтропии  $\sigma_K$  в виде

$$\sigma_K = \ln \Delta \Gamma_K. \quad (7.7)$$

Аналогично можно ввести распределение  $\rho_{BK}(E, N)$  по энергиям и числу частиц в большом каноническом ансамбле с условием нормировки  $\sum_{N=0}^{\infty} \int dE \rho_{BK}(E, N) = 1$  и получить

$$e^{(\Omega - \bar{E} + \mu \bar{N})/k_B T} d\Gamma/dE \Big|_{E=\bar{E}, N=\bar{N}} \Delta E_{BK} \Delta N_{BK} = 1, \quad (7.8)$$

где статистический вес  $\Delta \Gamma_{BK} \equiv d\Gamma/dE \Big|_{E=\bar{E}, N=\bar{N}} \Delta E_{BK} \Delta N_{BK}$  дает число микросостояний, приходящихся в большом каноническом ансамбле на интервалы  $\Delta E_{BK}$  и  $\Delta N_{BK}$  разброса энергии и числа частиц относительно средних значений  $\bar{E}$  и  $\bar{N}$ . Соотношение (7.8) позволяет переписать выражение для энтропии  $\sigma_{BK}$  в виде

$$\sigma_{BK} = \ln \Delta \Gamma_{BK}. \quad (7.9)$$

Пусть система в большом каноническом ансамбле обладает средней энергией и числом частиц, совпадающими со средней энергией и числом частиц системы в каноническом ансамбле и с энергией и числом частиц системы в микроканоническом ансамбле. Очевидно, что величины  $\Delta E_K$ ,  $\Delta E_{BK}$  и  $\Delta N_{BK}$  приблизительно совпадают со среднеквадратичными флуктуациями энергии и числа частиц, соответственно. Средние от аддитивных величин и среднеквадратичные флуктуации аддитивных величин, как мы знаем, в термодинамическом пределе ведут себя как  $N$  и  $\sqrt{N}$ , поэтому можем написать

$$\frac{\sigma_K - \sigma_M}{\sigma_M} \sim \frac{\ln \Delta E_K / dE_M}{N} \sim \frac{\ln N}{N}, \quad \frac{\sigma_{BK} - \sigma_M}{\sigma_M} \sim \frac{\ln \Delta E_{BK} \Delta N_{BK} / dE_M}{N} \sim \frac{\ln N}{N}. \quad (7.10)$$

При  $N \rightarrow \infty$  правые части в (7.10) стремятся к нулю, что и показывает на примере энтропии эквивалентность термодинамических ансамблей.

## 7.2. Вывод канонического распределения из микроканонического (теорема Гиббса о каноническом распределении)

Термодинамическая эквивалентность ансамблей проявляется и в том, что каноническое и большое каноническое распределения могут быть выведены с помощью микроканонического распределения. Проиллюстрируем это на примере вывода канонического распределения в классической статистике.

Пусть есть изолированная система с энергией  $E$  и числом частиц  $N$ , статистическое описание которой дается микроканоническим распределением

$$\rho_M = \frac{\delta(H - E)}{d\Gamma/dE}, \quad (7.11)$$

где  $H$  – функция Гамильтона системы и  $d\Gamma/dE$  – плотность состояний в фазовом пространстве системы. Выделим из замкнутой системы некоторую малую подсистему и будем рассматривать систему как составленную из двух частей: из данной подсистемы (величины, относящиеся к подсистеме, будем помечать индексом 1) и всей остальной части, которую мы будем называть по отношению к подсистеме средой (величины, относящиеся к среде, будем помечать индексом 2). Имеем  $H = H_1 + H_2$  и  $E = E_1 + E_2$ .

Очевидно, что рассматриваемая подсистема не является изолированной и может обмениваться со средой энергией. Распределение для таких подсистем в их фазовом про-

странстве может быть получено усреднением полной функции распределения всей системы по микросостояниям среды:

$$\rho_1 = \int d\Gamma_2 \rho_M. \quad (7.12)$$

Подставляя в (7.12) выражение (7.11) и пользуясь свойствами дельта-функции, получаем

$$\rho_1 = \frac{1}{d\Gamma/dE} \int d\Gamma_2 \delta(H_1 + H_2 - E) = \frac{1}{d\Gamma/dE} \int d\Gamma_2 \delta(H_2 - (E - H_1)) = \frac{d\Gamma_2/dE|_{E-H_1}}{d\Gamma/dE}. \quad (7.13)$$

Так как среда велика по сравнению с подсистемой, то можно воспользоваться формулой (5.14) для связи размерных энтропий системы  $S$  и среды  $S_2$  со статистическими весами  $\Delta\Gamma = (d\Gamma/dE)\Delta E$  системы и  $\Delta\Gamma_2 = (d\Gamma_2/dE)\Delta E_2$  среды. Тогда из (7.13) получаем

$$\frac{d\Gamma_2/dE|_{E-H_1}}{d\Gamma/dE} \simeq \frac{\Delta E}{\Delta E_2} e^{\frac{S_2(E-H_1)-S(E)}{k_B}}. \quad (7.14)$$

Главный вклад в зависимость от  $H_1$  в правой части (7.14) дает экспонента. Запишем эту экспоненту как

$$e^{\frac{S_2(E-H_1)-S(E)}{k_B}} = e^{\frac{S_2(E-\bar{E}_1-(H_1-\bar{E}_1))-S(E)}{k_B}} \simeq e^{\frac{S_2(\bar{E}_2)-S(E)}{k_B} + \frac{(H_1-\bar{E}_1)}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2}} = e^{\frac{S_2(\bar{E}_2)-S(E)}{k_B} + \frac{(H_1-\bar{E}_1)}{k_B T}}, \quad (7.15)$$

где  $\bar{E}_1$  и  $\bar{E}_2$  – средние значения энергии подсистемы и среды, учтено, что  $E = \bar{E}_1 + \bar{E}_2$ , и пренебрежено (ввиду малости отклонения  $H_1 - \bar{E}_1$ ) вкладами от высших членов разложения энтропии  $S_2$  в ряд Тейлора по степеням  $H_1 - \bar{E}_1$  (убедитесь в этом самостоятельно), использовано термодинамическое равенство  $\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2} = \frac{1}{T}$ ,  $T$  – единая при термодина-

мическом равновесии системы абсолютная температура.

Таким образом, из (7.13) – (7.15) получаем

$$\rho_1 \simeq \frac{\Delta E}{\Delta E_2} e^{\frac{S_2(\bar{E}_2)-S(E)}{k_B} + \frac{\bar{E}_1}{k_B T} + \frac{H_1}{k_B T}} = \frac{\Delta E}{\Delta E_2} e^{\frac{\bar{E}_1 - S_1(\bar{E}_1)T}{Tk_B} + \frac{H_1}{k_B T}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty, \bar{E}_1 \ll E} e^{\frac{F_1 - H_1}{k_B T}}, \quad (7.16)$$

где учтены равенства  $S(E) - S_2(\bar{E}_2) = S_1(\bar{E}_1)$ ,  $\bar{E}_1 - TS_1(\bar{E}_1) = F_1$ ,  $\Delta E/\Delta E_2 \xrightarrow{N \rightarrow \infty, \bar{E}_1 \ll E} 1$ .

Последний результат в (7.16) и определяет статистическое распределение любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы, т.е. каноническое распределение. Сделанный выше вывод этого распределения соответствует доказательству *теоремы Гиббса о каноническом распределении*.

### 7.3. Основное термодинамическое соотношение в статистической физике. Первое начало термодинамики

Среди термодинамических величин, определяющих макроскопическое состояние равновесного тела, можно выделить так называемые *внешние параметры*  $\lambda_i$ , которые описывают влияние внешних полей, создаваемых термостатом (его частицами) и различного рода механическими объектами. К внешним параметрам принадлежит и объем  $V$  тела. Зави-

симость равновесного распределения от  $\lambda_i$  проявляется через гамильтониан. Если внешние параметры выбраны, то оставшиеся термодинамические величины, необходимые для задания состояния равновесия, можно взять произвольно. Разумеется, полное число независимых термодинамических параметров, определяющих равновесное состояние системы, является в каждом случае определенным. Оно называется числом ее *термодинамических степеней свободы*. Среди термодинамических величин есть такие, которые наряду со статистическим имеют также и чисто механический смысл. Примерами служат энергия, число частиц, объем. Другого рода величинами оказываются, скажем, температура, энтропия, химический потенциал, которые возникают как проявление чисто статистических закономерностей.

Выясним, как связаны между собой изменения термодинамических величин при квазистатическом процессе, совершаемом равновесной системой. Очевидно, мы дадим в принципе ответ на поставленный вопрос, если установим дифференциальные соотношения, связывающие приращения термодинамических величин в двух бесконечно близких произвольных состояниях равновесия. Это можно сделать в любом из ансамблей в силу их термодинамической эквивалентности. Так, опуская черту в обозначении средних, имеем из (5.13) для микроканонического ансамбля

$$(dE)_{V,N} = TdS, \quad (7.17)$$

из (5.21)-(5.22) для канонического ансамбля

$$(d\Psi)_{V,N} = -Ed\beta - \beta \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (7.18)$$

( $\Lambda_i \equiv \left\langle \frac{\partial H_N}{\partial \lambda_i} \right\rangle$ ), из (6.6)-(6.8) для большого канонического ансамбля

$$(d\Phi)_V = -Ed\beta - Nd\gamma - \beta \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (7.19)$$

из (6.23)-(6.25) для изотермо-изобарического ансамбля

$$(d\Gamma)_N = -Ed\beta - Vd\gamma - \beta \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (7.20)$$

Учитывая определения (5.25), (6.11) и (6.28), определения свободной энергии  $F = E - TS$ , большого термодинамического потенциала  $\Omega = E - TS - \mu N$ , термодинамического потенциала Гиббса  $G = E - TS + pV$ , перепишем (7.18) – (7.20) как

$$(dF)_{V,N} = -SdT + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (7.21)$$

$$(d\Omega)_V = -SdT - Nd\mu + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (7.22)$$

$$(dG)_V = -SdT + Vdp + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (7.23)$$

Из определений  $\Omega = E - TS - \mu N$ ,  $G = E - TS + pV$  и дифференциальных соотношений (7.22) и (7.23) нетрудно получить

$$(dE)_V = TdS + \mu dN + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (7.24)$$

$$(dE)_N = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (7.25)$$

откуда приходим к наиболее полному дифференциальному соотношению для энергии:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (7.26)$$

Это соотношение носит название *основного термодинамического соотношения*. Мы получили его из выражений для термодинамических параметров в различных равновесных ансамблях статистической физики. К этому соотношению можно было бы придти и феноменологически.

Действительно, используя закон сохранения энергии, можем в общем случае произвольного процесса, протекающего с сохранением числа частиц в системе, написать

$$(dE)_N = \delta Q + \delta R. \quad (7.27)$$

Величина  $\delta Q$ , называемая количеством полученного телом тепла, представляет изменение энергии в результате соударений частиц среды с частицами системы в месте соприкосновения системы со средой. Как и работа  $\delta R$ , так и количество полученного тепла  $\delta Q$  не являются полными дифференциалами величин, зависящих от состояния системы (т.е. количество тепла и совершенная над системой работа по-отдельности зависят от того, как система переходила из начального в конечное состояния). В термодинамике закон сохранения энергии в форме (7.27) называют первым началом термодинамики.

Согласно определению  $\Lambda_i \equiv \left\langle \frac{\partial H_N}{\partial \lambda_i} \right\rangle$ , величины  $\Lambda_i$  имеют смысл среднего значения сопряженной внешнему параметру  $\lambda_i$  силы, действующей на систему со стороны внешних тел (например, внешнему параметру-индукции электрического поля  $\vec{D}$  соответствует средняя сила-напряженность электрического поля  $\vec{E}$ ). При этом средняя работа  $\delta R$ , совершаемая над системой внешними телами равна

$$\delta R = -PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (7.28)$$

(при увеличении объема системы работа короткодействующих межмолекулярных внешних сил отрицательна). Применяя (7.27) к квазистатическим процессам и сравнивая с (7.25), получим, ввиду (7.28),

$$\delta Q = TdS. \quad (7.29)$$

Если  $\delta Q = 0$ , то система теплоизолирована. Квазистатический процесс в теплоизолированной системе называют адиабатическим. Из (7.29) видно, что при адиабатическом процессе энтропия тела остается неизменной.

Таким образом, основное термодинамическое соотношение (7.26) носит фундаментальный характер: оно не зависит от конкретной природы системы и от того, какой статистикой — классической или квантовой — описывается система. Разумеется, сами термодинамические величины и их приращения в (7.26) зависят от природы системы.

#### **7.4. Естественные переменные основных термодинамических потенциалов. Теорема о малых добавках. Зависимость термодинамических величин от чисел частиц. Соотношение Гиббса-Дюгема**

Основное термодинамическое соотношение (7.26) выражает производящие свойства энергии в переменных  $S$ ,  $V$ ,  $N$  и  $\Lambda_i$ . Такие переменные называют естественными или



характеристическими переменными для энергии как термодинамического потенциала. Используя (7.26) и определения свободной энергии  $F = E - TS$ , большого термодинамического потенциала  $\Omega = E - TS - \mu N$ , термодинамического потенциала Гиббса  $G = E - TS + pV$ , найдем выражения для этих термодинамических потенциалов в их естественных переменных:

$$dF(T, V, N, \{\lambda_i\}) = -SdT - PdV + \mu dN + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (7.30)$$

$$d\Omega(T, V, \mu, \{\lambda_i\}) = -SdT - PdV - Nd\mu + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (7.31)$$

$$dG(T, P, N, \{\lambda_i\}) = -SdT + VdP + \mu dN + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (7.32)$$

Часто используют еще один термодинамический потенциал: энтальпию (иначе, теплосодержание)  $H = E + PV$ . Используя это определение и (7.26), находим

$$dH(S, P, N, \{\lambda_i\}) = TdS + VdP + \mu dN + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (7.33)$$

Соотношения (7.30)–(7.33) выражает производящие свойства термодинамических потенциалов  $F$ ,  $\Omega$ ,  $G$ ,  $H$  в их естественных переменных (указаны как аргументы). Вместе с (7.26) этих свойств достаточно для нахождения любой термодинамической величины. Очевидно, любой из наборов естественных переменных однозначно задает состояние системы в равновесии.

Из (7.26) и (7.30)–(7.33) следует:

$$(dE)_{S,V,N} = (dF)_{T,V,N} = (d\Omega)_{T,V,\mu} = (dG)_{T,P,N} = (dH)_{S,P,N} = \sum_i \Lambda_i d\lambda_i. \quad (7.34)$$

Если в квазистатическом процессе фиксированы переменные, указанные индексами при дифференциале какой-то из величин в (7.34), то работа  $\sum_i \Lambda_i d\lambda_i$  (не связанная с изменением объема) целиком идет на приращение данной величины. Можно дать и другое толкование цепочке (7.34). В сущности цепочка (7.34) является следствием преобразований Лежандра, проведенных с помощью определений потенциалов, не затрагивающих внешних параметров  $\lambda_i$ . Поэтому возмущающий член  $\sum_i \Lambda_i d\lambda_i$  в (7.34) может быть и не связан с возмущением гамильтониана (и соответственно не равняется работе внешних сил). В более широком смысле цепочка (7.34) выражает *теорему о малых добавках*: поправки к любому из термодинамических потенциалов всегда одинаковы, если только они вычисляются при постоянстве соответствующих для этого потенциала естественных переменных, указанных в (7.34) индексами. Иначе, нахождение поправки первого порядка к любому из перечисленных потенциалов по известной поправке к другому сводится согласно (7.34) к выражению данной поправки в естественных переменных искомого потенциала. Ввиду малости поправки, переход в ней к другим переменным можно делать по формулам нулевого приближения.

Как уже отмечалось, термодинамические величины могут экстенсивными и интенсивными. В однородных системах экстенсивность, иначе – аддитивность, означает пропорциональность количеству вещества системы. Экстенсивная величина, следовательно, должна быть однородной функцией первого порядка относительно экстенсивных переменных. Так, если  $f(y, x_1, x_2, \dots, x_n)$  есть экстенсивная величина, зависящая от экстенсивных переменных  $x_1, x_2, \dots, x_n$  (типа объема, числа частиц, энтропии) и, возможно, от интен-

сивных переменных  $y$  (типа температуры, давления, химического потенциала), то должно выполняться равенство

$$f(y, ax_1, ax_2, \dots, ax_n) = af(y, x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (7.35)$$

где  $a$  – произвольное число (по классификации Эйлера функция  $f(y, x_1, x_2, \dots, x_n)$  есть однородная функция первого порядка по переменным  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ). Дифференцируя обе части (7.35) по  $a$ , получим

$$\sum_i \frac{\partial f(y, ax_1, ax_2, \dots, ax_n)}{\partial ax_i} \frac{\partial ax_i}{\partial a} = \sum_i \frac{\partial f(y, x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} x_i = f(y, x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (7.36)$$

Выясним, к каким следствиям для термодинамических функций приводит (7.36). Для общности будем рассматривать системы, которые могут состоять из частиц различных сортов. Под числом независимых компонент системы понимаем при этом число веществ, количества которых в состоянии равновесия могут быть заданы произвольно. Очевидно, обобщение определений термодинамических потенциалов и термодинамических соотношений (7.26) и (7.30)–(7.33) на многокомпонентный случай будет состоять в замене  $\mu N$ ,  $\mu dN$  и  $Nd\mu$  на  $\sum_i \mu_i N_i$ ,  $\sum_i \mu_i dN_i$  и  $\sum_i N_i d\mu_i$ , где индекс  $i$  нумерует независимые компоненты, а  $\mu_i$  и  $N_i$  – их химические потенциалы и числа частиц.

Начнем с энергии  $E$ . Вместо (7.26) имеем

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (7.37)$$

(пусть помимо объема  $V$  нет других внешних параметров). Основное термодинамическое соотношение (7.37) определяет дифференциал термодинамического потенциала  $E(S, V, \{N_i\})$ , у которого все естественные переменные являются экстенсивными и, следовательно, играют роль  $x_i$  в (7.36). Соотношение (7.36) при этом дает

$$E = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i. \quad (7.38)$$

Теперь можно рассмотреть и другие термодинамические потенциалы. Из (7.30) видим, что свободная энергия зависит от экстенсивных переменных  $V, \{N_i\}$  и одной интенсивной переменной  $T$ . Соотношение (7.36) с учетом (7.30) дает

$$F = -PV + \sum_i \mu_i N_i. \quad (7.39)$$

Аналогично, с помощью (7.31)–(7.33) и (7.36) находим

$$\Omega = -PV, \quad (7.40)$$

$$G = \sum_i \mu_i N_i, \quad (7.41)$$

$$H = TS + \sum_i \mu_i N_i. \quad (7.42)$$

Беря дифференциал от левой и правой частей (7.38) и вычитая затем (7.37), получим

$$SdT - VdP + \sum_i N_i d\mu_i. \quad (7.43)$$

Это соотношение, устанавливающее связь между изменениями только интенсивных переменных при переходе от одного равновесия к другому, называется соотношением Гиббса–Дюгема. Поделив обе части (7.43) на объем  $V$ , перепишем (7.43) в виде

$$dP = s dT + \sum_i n_i d\mu_i, \quad (7.44)$$

где  $s$  и  $n_i$  – объемные плотность энтропии и концентрации компонентов.

## Лекция 8. Второе начало термодинамики. Неравенство Клаузиуса. Закон возрастания энтропии. Проблема необратимости. Теорема о минимальной работе, производимой над телом, находящимся во внешней среде

### 8.1. Второе начало термодинамики. Неравенство Клаузиуса

Вернемся к основному термодинамическому соотношению в форме (7.37)

$$dE = \underbrace{TdS}_{\delta Q} - \underbrace{PdV}_{\delta R} + \underbrace{\sum_i \mu_i dN_i}_{\text{химическая работа}} . \quad (8.1)$$

В такой форме записи основное термодинамическое соотношение выражает собой 1 начало термодинамики или закон сохранения энергии. Как уже говорилось, работа  $\delta R$  внешних сил, так и количество полученного тепла  $\delta Q$  не являются полными дифференциалами. Результат интегрирования  $\delta R$  и  $\delta Q$  зависит от пути перехода из одного состояния системы в другое даже в квазистатических процессах. Другими словами, работа и количество тепла являются функциями процесса, а не только конечного и начального состояния тела.

Это особенно наглядно проявляется в случае, когда с телом происходит круговой процесс, начинающийся и заканчивающийся в одном и том же состоянии. Действительно, при этом изменение энергии равно нулю, в то время как тело может получить или отдать некоторое количество тепла и совершить работу.

В аксиоматической формулировке предложенной Клаузиусом второе начало термодинамики звучит так: для любой квазиравновесной (т.е. участвующей в квазистатическом процессе) термодинамической системы существует энтропия как функция термодинамического состояния системы, для которой

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (8.2)$$

-равенство Клаузиуса. Видим, что с помощью этого утверждения осуществляется переход от уравнения первого начала термодинамики к уравнению второго начала термодинамики в форме основного термодинамического соотношения.

Ко второму началу термодинамики по исторической традиции относят и другое утверждение Клаузиуса, касающееся уже неравновесных процессов: для всякого неквазистатического процесса, происходящего в термодинамической системе,

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (8.3)$$

– неравенство Клаузиуса. Здесь  $\delta Q$  есть количество поглощенного тепла при переходе между состояниями с разностью энтропий  $dS$ . В частности, в теплоизолированных системах  $\delta Q = 0$ , и из (8.3) имеем  $dS > 0$ , т.е. энтропия теплоизолированной системы растет в неравновесных процессах. Таким образом, если замкнутая система в некоторый момент времени находится в неравновесном макроскопическом состоянии, то наиболее вероятным следствием в последующие моменты времени будет монотонное возрастание энтропии системы. Это утверждение находится в полном согласии с максимальным энтропийным принципом, который мы ранее использовали для вывода равновесных статистических распределений.

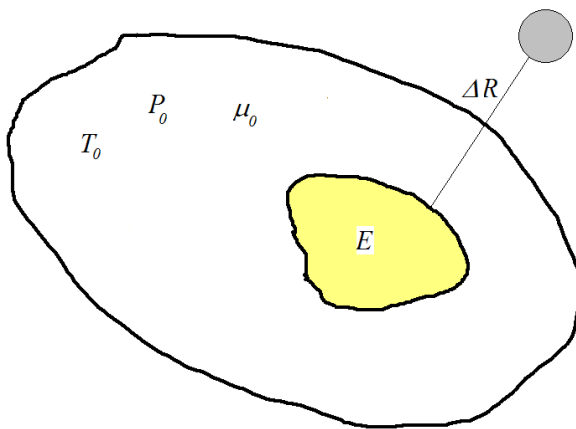
Говоря о наиболее вероятном следствии, надо иметь в виду, что в действительности вероятность перехода в состояния с большей энтропией настолько подавляюще велика по

сравнению с вероятностью сколько-нибудь заметного ее уменьшения, что последнее вообще фактически никогда не может наблюдаться в природе. Отвлекаясь от уменьшений энтропии, связанных с совершенно ничтожными флуктуациями, мы можем поэтому сформулировать закон возрастания энтропии следующим образом: если в некоторый момент времени энтропия замкнутой системы отлична от максимальной, то в последующие моменты энтропия не убывает — увеличивается или в предельном случае остается постоянной. Соответственно этим двум возможностям все происходящие с макроскопическими телами процессы принято делить на *необратимые* и *обратимые*. Под первыми подразумеваются процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии всей замкнутой системы; процессы, которые бы являлись их повторениями в обратном порядке, не могут происходить, так как при этом энтропия должна была бы уменьшиться. Обратимыми же называются процессы, при которых энтропия замкнутой системы остается постоянной и которые, следовательно, могут происходить и в обратном направлении. Строго обратимый процесс представляет собой, разумеется, идеальный предельный случай; реально происходящие в природе процессы могут быть обратимыми лишь с большей или меньшей степенью точности. Динамическое обоснование закону монотонного возрастания энтропии будет дано в разделе физической кинетики, хотя в целом вопрос о физических основаниях этого закона остается открытым.

## 8.2. Теорема о минимальной работе, производимой над телом, находящимся во внешней среде

Неравенство Клаузиуса в форме

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (8.3)$$



как для обратимых, так и для необратимых процессов в теле, находящемся во внешней среде, может быть выведено с помощью *теоремы о минимальной работе, производимой над телом, находящимся во внешней среде*.

Пусть имеется теплоизолированная система, состоящая из тела и окружающей его равновесной среды. Тело не находится ни в равновесии со средой, ни в равновесии само по себе. Пусть помимо системы имеется еще механический объект, совершающий работу над телом. В своей совокупности теплоизо-

лированная система и объект замкнуты, так что к ним применим принцип возрастания энтропии. Поскольку энтропия механического объекта вообще не меняется, то данный принцип будет применим и к теплоизолированной системе тело+среда+механический объект. Учитывая это и аддитивность энтропии, заключаем:

$$\Delta S_{\Pi} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0, \quad (8.4)$$

где индексы «П» и нуль характеризуют полные величины во всей системе и величины в среде; величины без индекса относятся к телу; символ  $\Delta$  означает приращение, отсчитанное в направлении возрастания времени. Напишем первое начало термодинамики для теплоизолированной системы

$$\Delta E_{\Pi} = \Delta E_0 + \Delta E = \Delta R, \quad (8.5)$$

где учтена аддитивность энергии и через  $\Delta R$  обозначена работа механического объекта. Что она совершается только над телом, подразумевает сохранение объема системы из тела и среды:

$$\Delta V_{II} = 0, \quad \Delta V = -\Delta V_0, \quad (8.6)$$

(иначе часть работы была бы связана с приложением сил непосредственно к среде). А то, что объект имеет чисто механическую природу, означает отсутствие обмена частицами между системой и объектом:

$$\Delta N_{II} = 0, \quad \Delta N = -\Delta N_0. \quad (8.7)$$

Предполагая равновесную среду безграничной, видим из (8.5)– (8.7), что процессы, происходящие с телом, вызывают лишь бесконечно малые относительные изменения аддитивных величин  $E_0, V_0, N_0$ . Поэтому температуру  $T_0$ , давление  $P_0$  и химический потенциал  $\mu_0$  среды можно считать постоянными. Это гарантирует (при всех рассматриваемых  $\Delta E_0, \Delta V_0, \Delta N_0$ ) строгость вытекающей из основного термодинамического соотношения для равновесной среды формулы

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0}{T_0} + \frac{P_0}{T_0} \Delta V_0 - \frac{\mu_0}{T_0} \Delta N_0, \quad (8.8)$$

где учтено, что работа над средой связана лишь с изменением ее объема на границе с телом (эту работу совершает тело). Используя (8.4)– (8.7) в (8.8), получим

$$\Delta S_{II} = \Delta S + \frac{\Delta E_0}{T_0} + \frac{P_0}{T_0} \Delta V_0 - \frac{\mu_0}{T_0} \Delta N_0 = \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} - \frac{P_0}{T_0} \Delta V + \frac{\mu_0}{T_0} \Delta N + \frac{\Delta R}{T_0} \geq 0. \quad (8.9)$$

В частном случае обратимого квазистатического процесса энтропия  $S_{II}$  теплоизолированной системы не меняется, и тогда в (8.9) имеет место знак равенства. При этом приращение  $\Delta$  можно понимать как разность значений в двух произвольных равновесных состояниях.

Перепишем (8.9) в виде

$$\Delta R \geq \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V - \mu_0 \Delta N. \quad (8.10)$$

Отсюда следует, что минимальная работа, которую должен произвести над телом механический объект, чтобы перевести тело из заданного начального в заданное конечное состояние, равна

$$(\Delta R)_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V - \mu_0 \Delta N. \quad (8.11)$$

где  $\Delta E, \Delta S, \Delta V, \Delta N$  – разности величин в конечном и начальном состояниях. Очевидно, минимальная работа производится тогда, когда механический объект обеспечивает обратимый переход тела. Очевидно также, что  $(\Delta R)_{\min} = -(\Delta R)_{\max}'$  определяет максимальную работу, которую может совершать тело над внешним объектом при переходе из заданного начального в заданное конечное состояние. Отметим три важных частных случая общей формулы (8.11).

1. Предположим, что у тела в начальном и конечном состояниях существует температура, причем она равна  $T_0$ . Пусть, кроме того,  $\Delta V = 0, \Delta N = 0$ . Имеем тогда из (8.11)

$$(\Delta R)_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S = \Delta(E - T_0 S) = \Delta F, \quad (8.12)$$

т. е. минимальная работа целиком переходит в свободную энергию тела.

2. Допустим теперь, что у тела в начальном и конечном состояниях существуют температура и давление, причем они равны  $T_0$  и  $P_0$ . Пусть, кроме того,  $\Delta N = 0$ . Имеем тогда из (8.11)

$$(\Delta R)_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V = \Delta(E - T_0 S + P_0 V) = \Delta G. \quad (8.13)$$

Таким образом, минимальная работа целиком переходит в термодинамический потенциал Гиббса тела.

3. Наконец, пусть у тела в начальном и конечном состояниях существуют температура и химический потенциал, причем они равны  $T_0$  и  $\mu_0$ , и пусть, кроме того,  $\Delta V = 0$ . Имеем тогда из (8.11)

$$(\Delta R)_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S - \mu_0 \Delta N = \Delta(E - T_0 S - \mu_0 N) = \Delta \Omega, \quad (8.14)$$

Видим, что минимальная работа целиком переходит в большой термодинамический потенциал тела.

Равновесность среды позволяет представить работу, совершаемую средой над телом, как  $P_0 \Delta V_0$  или, ввиду (8.6), как  $-P_0 \Delta V$ . С учетом, что работу над телом совершают среда и механический объект, запишем для тела первое начало термодинамики в дифференциальной форме (это можно сделать даже для неравновесного тела) при  $\Delta N = 0$ :

$$\Delta E = \Delta Q - P_0 \Delta V + \Delta R \geq 0, \quad (8.15)$$

Подставляя (8.15) в правую часть (8.9), получаем неравенство Клаузиуса в форме  $\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T_0}$ , где  $T_0$  играет роль температуры, при которой тело воспринимает тепло. Ви-

дим, что принцип возрастания энтропии теплоизолированного тела справедлив, таким образом, и тогда, когда совершаемая над телом работа включает в себя также работу по изменению его объема.

Если механический объект отсутствует, то  $\Delta R = 0$  и теплоизолированная система будет замкнутой, обладающей постоянной энергией  $E_{II}$ . При этом (8.9) сводятся к

$$\Delta S_{II} = \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} - \frac{P_0}{T_0} \Delta V + \frac{\mu_0}{T_0} \Delta N \geq 0, \quad (8.16)$$

$$\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V - \mu_0 \Delta N \leq 0. \quad (8.17)$$

Ввиду (8.11) имеем

$$\Delta S_{II} = -\frac{(\Delta R)_{\min}}{T_0}. \quad (8.18)$$

Здесь  $(\Delta R)_{\min}$  – минимальная работа, которую должен совершить механический объект, чтобы достичь таких же приращений  $\Delta E$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta N$ , что и в (8.16), где они были достигнуты самопроизвольно (т. е. в отсутствие объекта).

Согласно (8.17) в неравновесном процессе, совершаемом самопроизвольно замкнутой системой из тела и равновесной среды, величина  $\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V - \mu_0 \Delta N$  монотонно убывает во времени вплоть до достижения своего минимального значения при переходе тела в равновесие со средой. Стремление к равновесию связано при этом со своего рода конкуренцией нескольких факторов. Так, убыванию  $E - T_0 S$  способствует не только увеличение энтропии тела, но и уменьшение его энергии (для замкнутого тела стремление к равновесию определялось только возрастанием энтропии). Происходящее при переходе в равновесие сокращение описания резко сужает число независимых величин тела, доводя

его до числа термодинамических степеней свободы.

Формула (8.18) важна для теории флуктуаций и фазовых переходов первого рода. Так как для замкнутой системы энтропия  $S_{II}$  пропорциональна логарифму статистического веса, то в согласии с принципом Больцмана  $\Delta S_{II}$  пропорциональна вероятности флуктуации с заданными приращениями  $\Delta E$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta N$ . Формула (8.18) показывает, как рассчитать эту вероятность.



## Лекция 9. Максимальная работа, совершаемая системой тел. Цикл и теоремы Карно. Термодинамические неравенства. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста

### 9.1. Максимальная работа, совершаемая системой тел. Цикл и теоремы Карно

Рассмотрим теперь произвольную теплоизолированную систему, которая может и не состоять из тела и равновесной среды. Поставим вопрос о максимальной работе, которую способна произвести над внешним объектом такая система при переходе в равновесие. Интересуясь работой, связанной с неравновесностью системы, будем предполагать постоянным не только ее число частиц  $N$ , но и объем  $V$  (в противном случае работу может совершать и равновесная система).

Применяя первое начало термодинамики к теплоизолированной системе, будем иметь для работы  $\Delta R'$ , совершаемой ею над механическим объектом при переходе в конечное равновесие с энергией  $E$ :

$$\Delta R' = E_1 - E(S_2, V, N). \quad (9.1)$$

где  $E_1$  – начальная энергия, а  $S_2$  – конечная энтропия. Согласно принципу возрастания энтропии теплоизолированной системы  $S_2 \geq S_1$ , где  $S_1$  – начальная энтропия. Как было показано ранее, минимальная работа  $(\Delta R)_{\min}$  над системой, а следовательно и максимальная работа  $(\Delta R')_{\max} = -(\Delta R)_{\min}$  самой системой, производится при обратимом переходе (когда  $S_2 = S_1$ ). Из (9.1) тогда следует:

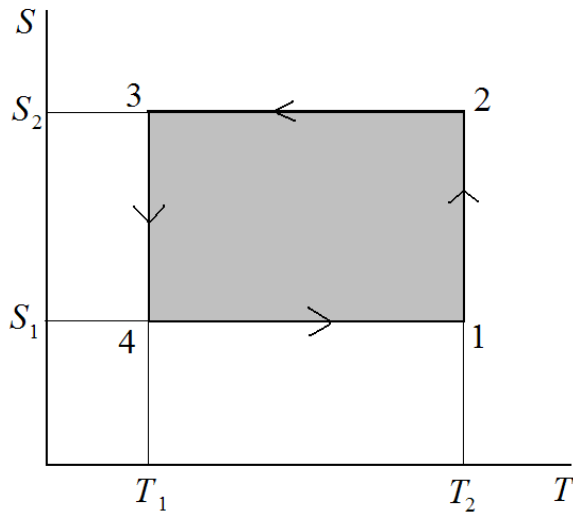
$$(\Delta R')_{\max} = E_1 - E(S_1, V, N). \quad (9.2)$$

В равновесии энергии  $E_1$  соответствовала бы энтропия  $S'_1 > S_1$  (энтропия в равновесии максимальна при заданных значениях энергии, объема и числа частиц), т.е.  $E_1 = E(S'_1, V, N)$ . Учитывая, что в равновесных состояниях имеет место  $(\partial E / \partial S)_V = T > 0$ , то из неравенства  $S'_1 > S_1$  вытекает неравенство  $E(S'_1, V, N) > E(S_1, V, N)$ , что с учетом вышесказанного и означает  $(\Delta R')_{\max} > 0$ .

Решим теперь следующую задачу. Определим максимальную работу, которая может быть произведена при обмене малым количеством энергии между двумя телами с различными температурами  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ). В систему включим еще рабочее тело, которое будет поочередно находиться в контакте с телами, имея при этом их температуры. Тогда процесс окажется обратимым, а полученная работа — максимальной. По завершении процесса рабочее тело обязано вернуться в исходное состояние (т. е. совершить цикл). Только при этом процесс сведется к обмену энергией между самими телами с температурами  $T_1$  и  $T_2$ .

Итак, рабочее тело при температуре  $T_2$  приводится в соприкосновение с телом с температурой  $T_2$  (нагревателем) и изотермически получает от него некоторую энергию. Далее, адиабатически расширяясь, рабочее тело охлаждается до температуры  $T_1$  и затем при этой температуре отдает некоторую энергию телу с температурой  $T_1$  (холодильнику). Последующим адиабатическим сжатием тело приводится к температуре нагревателя. Если нагреватель и холодильник бесконечно велики, то их интенсивная характеристика — температура — практически не меняется, и это позволяет замкнуть совершаемый рабочим

телом обратимый процесс. Этот процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат, называется *обратимым циклом Карно*. Он изображен в переменных  $S$  и  $T$  на рисунке, где состояния в цикле меняются по цепочке 1-2-3-4.



Интегрируя  $\delta Q = TdS$ , будем иметь для количеств тепла  $\Delta Q_2$  и  $\Delta Q_1$ , получаемых рабочим телом от нагревателя и холодильника на изотермических участках 1-2 и 3-4 цикла,

$$\Delta Q_2 = T_2 \Delta S_2, \quad \Delta Q_1 = T_1 \Delta S_1, \quad (9.3)$$

где

$$\Delta S_2 = S_2 - S_1, \quad \Delta S_1 = S_1 - S_2 = -\Delta S_2 \quad (9.4)$$

– изменения энтропии рабочего тела на этих участках (очевидно,  $\Delta Q_1 < 0$ , что соответствует положительному теплу, получаемому холодильником от рабочего тела). Работа  $(\Delta R')_{\max}$ , совершаемая рабочим телом в цикле, согласно

первому началу термодинамики равна

$$(\Delta R')_{\max} = \Delta Q_2 + \Delta Q_1, \quad (9.5)$$

(где учтено, что при возвращении тела в исходное состояние его энергия принимает прежнее значение). Используя (9.3) и (9.4), перепишем (9.5) в виде

$$(\Delta R')_{\max} = \Delta S_2 (T_2 - T_1) = \Delta Q_2 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right), \quad (9.6)$$

откуда видно, что эта работа равна закрашенной площади на рисунке.

Отношение совершаемой работы к количеству полученного от нагревателя тепла называют коэффициентом полезного действия. Обозначая его через  $\eta$ , получим из (9.6)

$$\eta \equiv \frac{(\Delta R')_{\max}}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad (9.7)$$

так что справедливы следующие два утверждения: коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно 1) не зависит от способа осуществления цикла, в частности от примененного рабочего вещества, и 2) определяется температурами нагревателя и холодильника. Сделанные утверждения известны как *теоремы Карно*. Поскольку определяемая (9.6) работа вместе с тем вообще является максимальной, то (9.7) устанавливает максимально возможный коэффициент полезного действия тепловой машины. И поскольку абсолютный нуль температуры не достигим ( $T_1 > 0$ ), то  $\eta < 1$ . Нельзя, следовательно, осуществить такой периодически действующий двигатель, который производил бы положительную работу только за счет тепла, полученного от одного тела (нагревателя): часть тепла неизбежно должна передаваться другому телу (холодильнику). Данное утверждение есть одна из формулировок второго начала термодинамики.

## 9.2. Термодинамические неравенства

Ранее мы показали, что при самопроизвольных процессах в теплоизолированной замкнутой системе из тела и среды справедливы неравенства (8.16) и (8.17) и в неравно-

весном теле величина  $E - T_0S + P_0V - \mu_0N$  монотонно убывает во времени вплоть до достижения своего минимального значения при переходе тела в равновесие со средой (напомним, что величины  $T_0, P_0, \mu_0$  относятся к равновесной среде). Исследуем термодинамические неравенства, которые являются следствием этого утверждения.

Если величина  $E - T_0S + P_0V - \mu_0N$  минимальна в состоянии равновесия тела со средой, то при всяком малом отклонении от равновесия изменение величины  $E - T_0S + P_0V - \mu_0N$  должно быть положительно, т.е.

$$\Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V - \mu_0\Delta N > 0. \quad (9.8)$$

Другой знак неравенства в (9.8) по сравнению с (8.17) связан с тем, что начальное состояние в (9.8) есть состояние равновесия со средой, тогда как в (8.17) это было конечное состояние.

Рассматривая энергию тела  $E$  как функцию ее естественных переменных  $S, V, N$  и ограничиваясь только такими отклонениями, при которых само тело остается в равновесии внутри себя (но равновесие со средой нарушается) запишем разложение  $E(S, V, N)$  по малым отклонениям от состояния равновесия со средой

$$\begin{aligned} \Delta E(S, V, N) &= \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_0 \Delta S + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_0 \Delta V + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_0 \Delta N + \frac{1}{2} \Delta^2 E(S, V, N) = \\ &= T_0\Delta S - P_0\Delta V + \mu_0\Delta N + \frac{1}{2} \Delta^2 E(S, V, N) \end{aligned} \quad (9.9)$$

Из (9.9) и (9.8) вытекает, что должно соблюдаться неравенство

$$\Delta^2 E(S, V, N) > 0. \quad (9.10)$$

Для упрощения фиксируем число частиц  $N$  в теле. Тогда неравенство (9.10) сводится к условию

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_0 \Delta S^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right|_0 \Delta S \Delta V + \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_0 \Delta V^2 > 0 \quad (9.11)$$

Для выполнения (9.11) при любых  $\Delta S$  и  $\Delta V$  нужно, чтобы было:

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_0 > 0, \quad (9.12)$$

$$\left| \begin{array}{cc} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_0 & \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right|_0 \\ \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right|_0 & \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_0 \end{array} \right| = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_0 - \left( \left. \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right|_0 \right)^2 > 0 \quad (9.13)$$

Поскольку  $\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_0 = T_0$ , то  $\left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_0 = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_0 = \frac{T_0}{C_V}$ , где  $C_V$  – теплоемкость тела при постоянном объеме. Видим, что условие (9.12) сводится (ввиду  $T > 0$ ) к условию положительности теплоемкости  $C_V$

$$C_V > 0. \quad (9.14)$$

Преобразуем левую часть в (9.13). С учетом свойств якобианов имеем

$$\begin{aligned}
\left| \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_0 & \quad \left| \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right|_0 & \left| \frac{\partial T}{\partial S} \right|_0 & \quad \left| \frac{\partial T}{\partial V} \right|_0 & = & - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \Big|_0 = \\
\left| \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right|_0 & \quad \left| \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_0 & \left| -\frac{\partial P}{\partial S} \right|_0 & \quad \left| -\frac{\partial P}{\partial V} \right|_0 & & \\
& & = & - \frac{\partial(T, P) / \partial(T, V)}{\partial(S, V) / \partial(T, V)} \Big|_0 = & - \frac{(\partial P / \partial V)_T}{C_V / T} \Big|_0 > 0
\end{aligned} \tag{9.15}$$

или (ввиду (9.14))

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_0 < 0, \tag{9.16}$$

т.е. увеличение объема тела при постоянной температуре всегда должно сопровождаться уменьшением давления.

Условия (9.14) и (9.16) называются термодинамическими неравенствами, выражающими условия термодинамической устойчивости. По выводу они относились к любой части замкнутой равновесной системы. Для однородной системы, благодаря аддитивности энергии и равенству температур и давлений всех ее частей, эти же условия будут применимы и к системе в целом. Если же интересоваться неоднородной системой, то для нее в целом условия термодинамической устойчивости могут нарушаться. Примером служит система, частицы которой удерживаются гравитационными силами притяжения. Вследствие дальнедействующего характера гравитационных сил, частицы в центре системы и на ее периферии находятся в существенно различных условиях, а энергия системы не является аддитивной. Система будет уплотнена к центру, и для нее в целом теплоемкость может стать и отрицательной.

### 9.3. Третье начало термодинамики. Теорема Нернста

Тот факт, что теплоемкость  $C_V$  положительна, означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры. Напротив, при падении температуры энергия монотонно уменьшается, и, следовательно, при наименьшей возможной температуре, т. е. при абсолютном нуле, тело должно находиться в состоянии с наименьшей возможной энергией. Если рассматривать энергию тела как сумму энергий частей, на которые можно мысленно его разделить, то можно утверждать, что и каждая из этих частей будет находиться в состоянии с наименьшей энергией; ясно, что минимальному значению суммы должны соответствовать и минимальные значения всех ее слагаемых.

Обратимся к каноническому распределению для квантовой статистики. Как мы знаем, в квантовой системе с уровнями энергии  $E_n$  диагональные элементы матрицы плотности, определяющие вероятности состояний с различными  $E_n$ , имеют вид  $\rho_n = e^{(F - E_n)/k_B T}$ . При  $T \rightarrow 0$  отличную от нуля вероятность будет иметь лишь основное квантовое состояние с  $n = 0$ , т.е.  $F - E_0 \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ . В предположении о его **невырожденности** отсюда следует стремление статистического веса системы к единице. В пределе  $T = 0$  (который практически не достижим) энтропия системы – логарифм ее статистического веса – будет равна нулю:

$$S \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0. \tag{9.17}$$

Это утверждение, вытекающее из квантовой статистики (в которой дискретность состояний играет важную роль), известно как *теорема Нернста*, или *третье начало термодинамики*.

Подчеркнем, что эта теорема является следствием квантовой статистики, в которой существенную роль играет понятие о дискретных квантовых состояниях. Она не может быть доказана в чисто классической статистике, в которой энтропия вообще определяется лишь с точностью до произвольной аддитивной постоянной.

Теорема Нернста позволяет сделать выводы и о поведении ряда других термодинамических величин при  $T \rightarrow 0$ . Вспоминая определения теплоемкостей  $C_V \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$  и

$$C_P \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \text{ видим}$$

$$C_V \rightarrow C_P \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (9.18)$$

Далее, поскольку из (9.17) следует  $(\partial S / \partial P)_T \rightarrow 0$  и  $(\partial S / \partial V)_T \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ , то в силу равенств  $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$  и  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$  имеем

$$(\partial V / \partial T)_P \rightarrow 0, \quad (\partial P / \partial T)_V \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (9.19)$$

## Лекция 10. Фазы вещества. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Формула Клапейрона-Клаузиуса. Образование зародышей новой фазы

### 10.1. Фазы вещества. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса

Изучавшиеся до сих пор равновесные тела обладали свойством однородности. Макроскопически однородные состояния вещества называются *фазами вещества*. Например, газы, жидкости и твердые тела – примеры газообразной, жидкой и твердой фаз. В общем случае каждая из фаз может быть *многокомпонентной*, т.е. состоять из веществ, молекулы которых имеют различный состав.

Мы видели, что равновесное состояние однородного тела определяется заданием каких-либо двух термодинамических величин, например объема  $V$  и энергии  $E$ . Однако нет никаких оснований утверждать, что при всякой заданной паре значений  $V$  и  $E$  тепловому равновесию будет соответствовать именно однородное состояние тела. Может оказаться, что при данных объеме и энергии в тепловом равновесии тело не является однородным, а распадается на две соприкасающиеся однородные части, находящиеся в различных фазовых состояниях. Это означает, что при определенных условиях различные фазы могут сосуществовать одновременно, соприкасаясь друг с другом прямо или опосредованно и находясь в состоянии термодинамического равновесия (как каждая по отдельности, так и между собой в целом). Эти условия, называемые условиями равновесия фаз, мы для себя представляем как *условия механического, теплового и химического равновесий*. Согласно общим принципам равновесной теории ими являются: одинаковость давлений и температур во всех сосуществующих одновременно фазах, а также одинаковость химического потенциала каждого из компонентов во всех фазах.

Пусть мы имеем систему  $q$  сосуществующих фаз из  $r$  компонентов. Математически условия равновесия фаз могут быть записаны как

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(q)} = T, \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(q)} = P, \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(q)} = \mu_1, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(q)} = \mu_2, \\ &\dots \\ \mu_r^{(1)} &= \mu_r^{(2)} = \dots = \mu_r^{(q)} = \mu_r. \end{aligned} \tag{10.1}$$

где верхние индексы относятся к фазам, нижние – к компонентам. Число компонентов считаем одинаковым во всех фазах, поскольку абсолютно нерастворимых компонентов не бывает. Видим, что для термодинамического описания рассматриваемой системы имеется  $r+2$  интенсивных параметра описания. Однако, не все из  $r+2$  параметров  $T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_q$  независимы между собой. Мы знаем, что в каждой из фаз выполняются соотношения Гиббса-Дюгема

$$S^{(\alpha)} dT - V^{(\alpha)} dP + \sum_{i=1}^r N^{(\alpha)} d\mu_i = 0, \quad 1 \leq \alpha \leq q. \tag{10.2}$$

Всего таких уравнений  $q$ , следовательно, они налагают  $q$  связей. Тогда число независимых интенсивных параметров равно  $f$ :

$$f = r + 2 - q. \tag{10.3}$$

Чтобы условия равновесия были непротиворечивы, требуется

$$f \geq 0, \quad r+2 \geq q. \quad (10.4)$$

Это — правило фаз Гиббса.

Мы видим, что в системе из  $r$  независимых компонентов может одновременно находиться в равновесии не более  $r+2$  фаз. Если число фаз равно своему максимальному значению  $r+2$ , то  $f=0$  и все интенсивные параметры определены: ни одного из них нельзя изменить без того, чтобы не нарушить равновесие. Если же число фаз меньше своего максимального значения  $r+2$ , то  $f>0$ , и любые  $f$  из  $r+2$  интенсивных параметров можно менять произвольно, не нарушая равновесия. Все остальные интенсивные параметры будут уже функциями выбранных  $f$  параметров. Что касается экстенсивных параметров, то в каждой из фаз они могут быть изменены пропорционально друг другу. Это означает умножение каждого из соотношений (10.2) на некоторое число. Число  $f$ , определенное правилом фаз Гиббса (10.3), называется *числом термодинамических степеней свободы системы*.

В случае однокомпонентной системы имеем  $r=1$ , и согласно (10.3) число  $q$  одновременно сосуществующих фаз может быть равно 2 или 3. Пусть  $q=2$ . Из (10.2) следует, что  $\mu^{(1)}$  и  $\mu^{(2)}$  в каждой фазе являются функциями только от  $T$  и  $P$ . Тогда соотношения (10.1) дают

$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P). \quad (10.5)$$

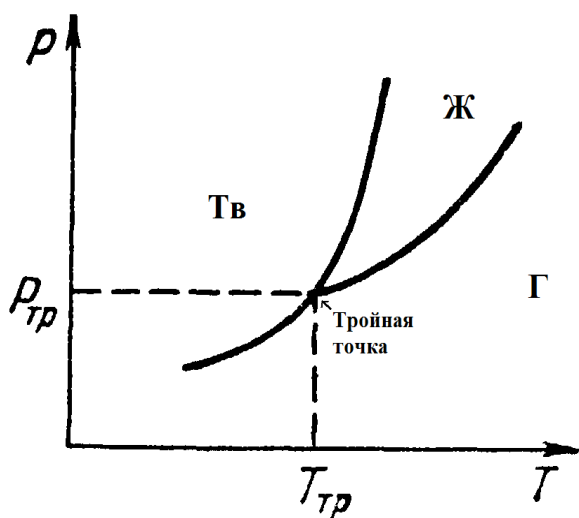
Уравнение (10.5) определяет в плоскости переменных  $T$  и  $P$  (на *фазовой диаграмме*)

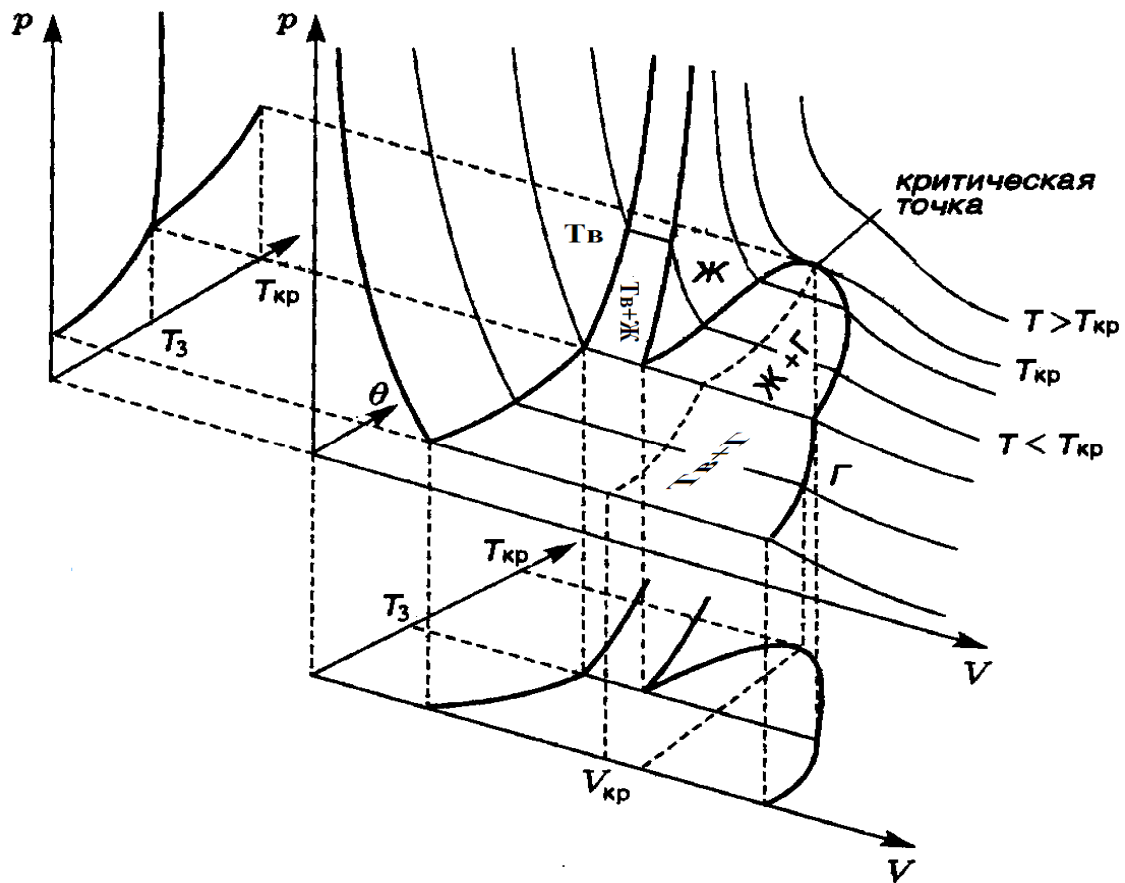
некоторую кривую — *кривую равновесия фаз* (или *бинодаль*). В изображаемых ее точках состояниях равновесия двух фаз независимо может задаваться лишь одна из переменных  $T$  или  $P$ . Точки, лежащие на фазовой диаграмме по разные стороны кривой равновесия фаз, отвечают разным фазам. В них система полностью однородна.

На рисунке изображена фазовая диаграмма для однокомпонентной системы, в которой могут быть от одной до трех фаз. Тв относится к твердой, Ж — к жидкой и Г — к газовой фазам. Соответственно, имеем несколько кривых фазового равновесия. Точка пересечения трех кривых фазового равновесия (*тройная точка*), очевидно, соответствует случаю, когда  $q=3$ , т.

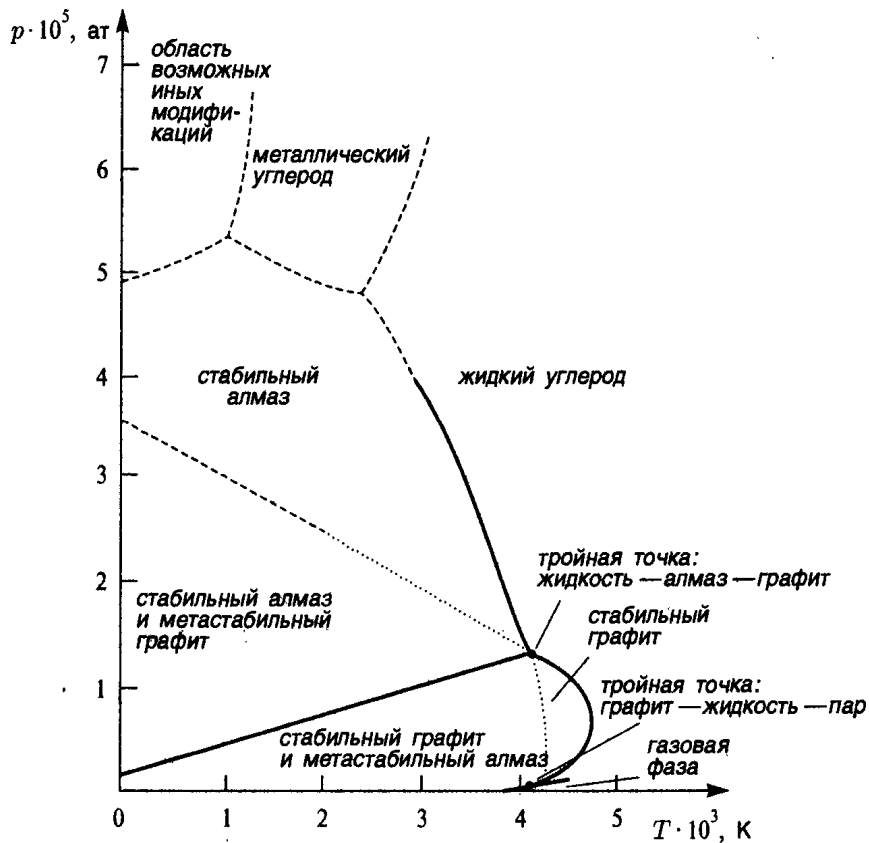
е. одновременно сосуществуют три фазы.

Если квазистатически менять состояние тела вдоль линии, пересекающей кривую равновесия фаз, то в точке пересечения произойдет расслоение фаз, после чего тело перейдет в другую фазу. Об этом говорят как о фазовом переходе (более точно — как о фазовом переходе первого рода). Следует отметить, что при медленном изменении состояния тела, оно может остаться однородным и за точкой, за которой при полном равновесии уже должно было бы наступить разделение фаз. Возникающие при этом состояния являются *метастабильными*, т.е. достаточно устойчивыми, чтобы существовать некоторое время, но, в конечном итоге, распадающиеся.





Фазовые диаграммы более наглядны, если их изобразить в виде трехмерной диаграммы состояний системы в пространстве  $PVT$ . Это сделано на рисунке, представленном сверху. На этом рисунке хорошо видна критическая точка сосуществования жидкости и газа и то, что такой точки нет для сосуществующих твердой и жидкой или твердой и газовой фаз.



Понятие о критической точке было введено Д. И. Менделеевым. Начиная с критической точки и далее при  $T > T_{кр}$  уже нет различия между жидкостью и газом. При приближении  $T$  к  $T_{кр}$  молекулярные объемы сосуществующих жидкости и пара сближаются и в критической точке совпадают. Существование критической точки делает возможным непрерывный переход между любыми состояниями газа и жидкости по пути, не пересекающему кривую равновесия фаз и, следовательно, ни в какой момент не приводящему к расслоению фаз. Вдоль такого пути возможно и аналитическое продолжение термодинамических величин



из области газообразного состояния в область жидкого состояния. Тем самым становится условным само понятие о различии газообразной и жидкой фаз. Строго о двух таких фазах можно говорить лишь тогда, когда они обе сосуществуют одновременно. Последнее позволяет понять отсутствие критической точки на кривой сосуществования твердого кристаллического тела с любой другой фазой. Благодаря присущему элементу симметрии, кристаллическое состояние качественно отличается от любого другого однородного состояния.

Ещё более интересные выводы можно было бы сделать из рассмотрения фазового равновесия в двухкомпонентных системах или в однокомпонентных системах, в которых возможны *полиморфные превращения*, как, например, в углеродных системах (графит, алмаз, аморфный графит). Слева изображена фазовая диаграмма углерода, которая полезна для получения искусственных алмазов. Сплошные линии соответствуют известным кривым равновесия, прерывистые – предполагаемым границам между фазами. Пунктиром выделены области существования *метастабильных состояний* графита и алмаза в областях устойчивых модификаций алмаза и графита.

## 10.2. Формула Клапейрона-Клаузиуса

Пусть имеется двухфазная равновесная однокомпонентная система. Рассмотрим вариации давления  $P$  и температуры  $T$  вдоль кривой сосуществования фаз. В соответствии с (10.5) вместе с  $P$  и  $T$  будут изменяться и химические потенциалы  $\mu^{(1)}$  и  $\mu^{(2)}$ :

$$d\mu^{(1)}(T, P) = d\mu^{(2)}(T, P), \quad (10.6)$$

$$d\mu^{(1)}(T, P) = \frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T} dT + \frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial P} dP, \quad (10.7)$$

$$d\mu^{(2)}(T, P) = \frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T} dT + \frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial P} dP. \quad (10.8)$$

В силу вытекающих из (10.2) термодинамических соотношений

$$\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T} = -s^{(1)}, \quad \frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T} = -s^{(2)}, \quad (10.9)$$

$$\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial P} = v^{(1)}, \quad \frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial P} = v^{(2)}, \quad (10.10)$$

где  $s$  и  $v$  – молекулярные (отнесенная к одной молекуле) энтропия и объемы в соответствующих верхним индексам фазах, можем переписать (10.6) с учетом (10.7) и (10.8) в виде дифференциального уравнения

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}. \quad (10.11)$$

Очевидно, что уравнение (10.11) дает уравнение кривой равновесия фаз на фазовой диаграмме  $PT$ , причем производная  $dP/dT$  характеризует наклон кривой равновесия. Учитывая определение скрытой теплоты  $q$  фазового перехода как

$$q^{(12)} \equiv T(s^{(2)} - s^{(1)}), \quad (10.12)$$

получаем известную формулу Клапейрона - Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q^{(12)}}{T(v^{(2)} - v^{(1)})}. \quad (10.13)$$

В частном случае, в котором роль фазы 1 играет твердое тело или жидкость, а роль фазы 2 – пар, имеем  $v^{(2)} \gg v^{(1)}$ . Предполагая пар идеальным и применяя к нему уравнение Клапейрона  $v^{(2)} = \kappa_B T / P$ , преобразуем (10.13) к виду

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q^{(12)}}{\kappa_B T^2}. \quad (10.14)$$

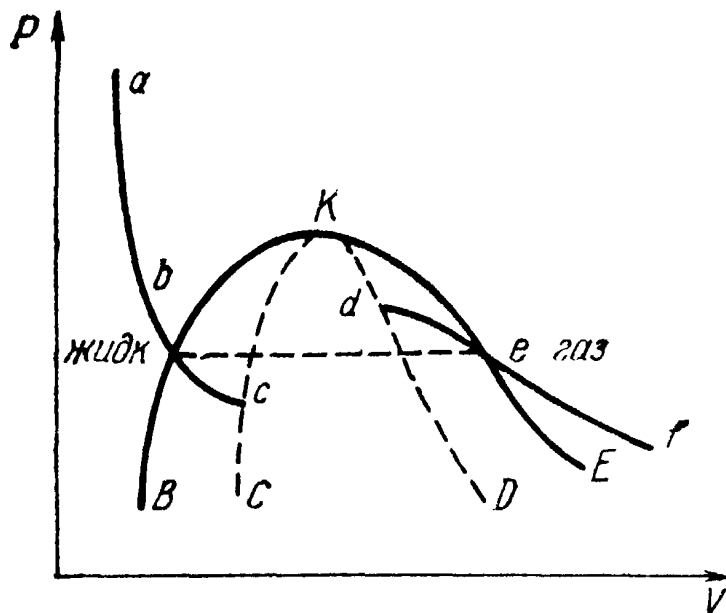
Если в некотором интервале температур теплоту перехода можно считать постоянной, то элементарным интегрированием (10.14) приходим к экспоненциальной зависимости давления *насыщенного* (т.е. равновесного с жидкой фазой) пара от температуры в этом интервале:

$$P \propto \exp\left(-\frac{q^{(12)}}{\kappa_B T}\right). \quad (10.15)$$

Для практического использования применяют различные модификации уравнения Клапейрона - Клаузиуса в форме (10.14), моделируя зависимость  $q^{(12)}$  от температуры.

### 10.3. Образование зародышей новой фазы

Рассмотрим в плоскости  $P, V$  изотерму, т. е. кривую зависимости  $P$  от  $V$  при изотермическом расширении однородного тела заданной массы, в котором может при таком расширении происходить фазовый переход из жидкого в газообразное состояние. В соответствии с условием термодинамической устойчивости  $(\partial P / \partial V)_T < 0$ , давление есть убывающая функция объема. Отрицательный наклон изотерм жидкости и газа, изображенных на рисунке слева кривыми  $abc$  и  $def$ , должен сохраниться и на некотором протяжении за точками  $b$  и  $e$  их пересечения с кривой ВКЕ равновесия жидкости и газа (с кривой *бинодали*). Именно – до некоторых точек  $c$  и  $d$ , где производная  $(\partial P / \partial V)_T$  уже обращается в нуль. Участки  $be$  и  $ed$  изотерм отвечают метастабильным состояниям – перегретой жидкости и переохлажденному



пару. В этих состояниях термодинамическая устойчивость еще соблюдается (благодаря неравенству  $(\partial P / \partial V)_T < 0$ ) лишь по отношению к малому отклонению от однородности. Однако отсутствует устойчивость по отношению к образованию другой фазы.

Вообразив мысленно множество изотерм, относящихся к различным температурам, изобразим на рисунке штриховой кривой СКД геометрическое место точек окончания

Вообразив мысленно множество изотерм, относящихся к различным температурам, изобразим на рисунке штриховой кривой СКД геометрическое место точек окончания

изотерм. Кривую СКD называют *спинодалью*. В области, ограниченной извне этой кривой, термодинамическое неравенство  $(\partial P/\partial V)_T < 0$  нарушено и, следовательно, тело никак не может существовать как однородное. Область же между кривой СКD и кривой ВКЕ равновесия фаз отвечает перегретой жидкости и переохлажденному пару. Обе кривые, очевидно, касаются друг друга в критической точке К. Соответственно эта точка является единственной на кривой СКD, в которой происходит соприкосновение с областью устойчивых однородных состояний, т. е. в которой тело реально существует как однородное. Как и на всей кривой СКВ, в критической точке К имеет место соотношение  $(\partial P/\partial V)_T = 0$ .

Как же происходит фазовый переход первого рода? Для определенности рассмотрим переход из газовой фазы в жидкую – конденсацию. Пусть изотермическим уменьшением объёма мы перевели тело из устойчивого газового состояния в метастабильное состояние переохлажденного или пересыщенного пара в области между точками d и e (между бинадалью и спинодалью). Дальнейший распад этого состояния во времени происходит посредством флуктуационного самопроизвольного образования при столкновениях молекул пара *зародышей новой фазы*, т.е. маленьких капелек. О таком процессе говорят как о *зародышеобразовании* или *нуклеации*. В процессе зародышеобразования часть капелек снова распадается, а часть укрупняется, захватив новые молекулы из пара. Этот процесс контролируется значением химического потенциала молекул пара в метастабильном состоянии. Чем глубже метастабильное состояние, т.е. чем выше химический потенциал и пересыщение пара, тем больше капелек зарождается за единицу времени в единице объёма. Конечный результат процесса – образование макроскопического количества жидкой фазы.