МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 2. Распределение Гиббса

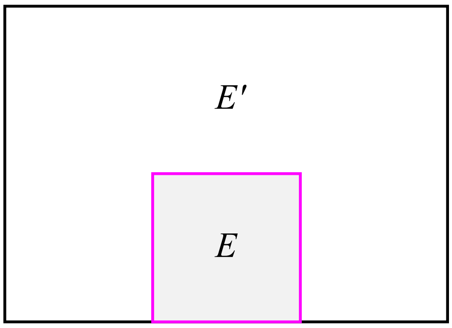
2.1. Вывод распределения Гиббса.

2.1.1. Функция распределения Гиббса.

Найдем функцию распределения по энергиям, которая была определена в Главе 1 (§1.7):

$$\rho_E(E) = \rho(E)\frac{d\Gamma_E}{dE}. \qquad (2.1.1)$$

Эта функция была введена для некоторого макроскопического равновесного тела (подсистемы), помещенного в окружающую среду и составляющего с этой средой замкнутую систему. Взаимодействие такого тела с окружающей средой слабое и в полном балансе энергий им можно пренебречь. В этом случае тело и окружающую среду можно считать квазинезависимыми (квазизамкнутость, см §1.5). Тогда полная энергия замкнутой системы равна:



$$E_0 = E + E' = const, \qquad (2.1.2)$$

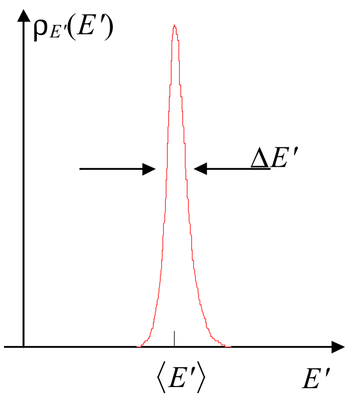
где E - энергия тела (подсистемы), E' - энергия среды. При этом рассматриваем размер подсистемы (тела) значительно меньше размера системы (среды), т.е. $E' >> E$. Можно также говорить о числе частиц в полной системе и подсистеме:

$$N_0 = N + N' >> N. \qquad (2.1.3)$$

Как было показано в §1.8 Главы 1, в макроскопических телах флуктуации энергии в состоянии равновесия малы. Поэтому можно считать, что энергия среды E' есть среднее значение энергии $\langle E' \rangle$. Однако, в дальнейшем знак усреднения $\langle E' \rangle$ писать больше не будем, подразумевая средние значения энергии для больших систем в равновесии.

Примечание 1.: для подсистемы ее энергию в принципе мы не можем заменить на среднюю энергию, т.к. в качестве подсистемы можно выбрать и 1 молекулу, а для нее флуктуации могут быть велики.

Нас интересует найти вероятность $d\mathrm{P}(E)$ такого состояния подсистемы, в котором тело находится в состоянии с энергией от E до $E + dE$, а окружающая среда - в равновесном макроскопическом состоянии со средней энергией E'. Это состояние среды можно описать фазовым объемом $\Delta\Gamma_{E'}$. Напомним, что:



$$\rho(\langle E' \rangle)\frac{d\Gamma_{E'}}{dE'}\Delta E' = \rho(\langle E' \rangle)\Delta\Gamma_{E'} = 1, \qquad (2.1.4)$$

при этом статистический вес состояния равен:

$$\Delta\Omega(E') = a\Delta\Gamma_{E'} \qquad (2.1.5)$$

Фазовый объем $\Delta\Gamma_{E'}$ пропорционален числу способов распределения энергии $E' = E_0 - E$ по окружающей среде. Т.к. тело и среда статистически независимы, то вероятность $d\mathbf{P}(E)$ пропорциональна произведению фазового объема состояния тела $d\Gamma_E$ и фазового объема макроскопического состояния окружающей среды $\Delta\Gamma_{E'}$:

$$d\mathbf{P}(E) \sim \Delta\Gamma_{E'} d\Gamma_E \qquad (2.1.6)$$

Согласно формулам §1.8 Главы 1 фазовый объем макроскопического состояния среды можно выразить через энтропию окружающей среды:

$$S'(E') = ln\,\Delta\Omega(E') = ln\,a\Delta\Gamma_{E'} \qquad (2.1.7)$$

Т.е. имеем:

$$S'(E_0 - E) = \ln a\Delta\Gamma_{E'}$$
$$\Delta\Gamma_{E'} = \frac{1}{a}\exp\left(S'(E_0 - E)\right) \qquad (2.1.8)$$

Подставляя в вероятность, получаем:

$$d\mathbf{P}(E) \sim \frac{1}{a} e^{S'(E_0 - E)} d\Gamma_E \qquad (2.1.9)$$

Учтем, что тело составляет малую часть системы, т.е. $E << E_0$. Разложим энтропию среды $S'(E_0\text{-}E)$ в ряд в окрестности точки E_0:

$$S'(E_0 - E) = S'(E_0) - \left.\frac{dS'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)}\right|_{E=0} \cdot E + \frac{1}{2!}\left.\frac{d^2 S'(E_0 - E)}{d(E_0 - E)^2}\right|_{E=0} \cdot E^2 + \ldots \qquad (2.1.10)$$

Ограничимся первым порядком в разложении по энергии E. Вспомним определение температуры (10.5) из §1.10 предыдущей главы, т.е. $\frac{dS'(E_0)}{dE_0} = \frac{1}{T}$, и тогда получаем:

$$d\mathbf{P}(E) = A\exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma_E \qquad (2.1.11)$$

Здесь E - энергия изучаемого тела, зависящая от координат и скоростей составляющих его атомов или молекул. Постоянная A включает все постоянные, независящие от энергии подсистемы (в частности, $\exp\left(S'(E_0)\right)$, a и коэффициент пропорциональности). Постоянную A можно найти из нормировки:

$$\int\limits_{\text{от}0\ \text{до}E_0} d\mathbf{P}(E) = 1\,. \qquad (2.1.12)$$

Подставляя сюда (2.1.11), получаем:

$$A = \frac{1}{\int \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma_E} \qquad (2.1.13)$$

Сравнивая выражение (1.9) для вероятности макроскопического состояния тела с (7.16) § 1.7[1]:

$$d\mathbf{P}(E) = \rho_E(E)dE = \rho(E)\frac{d\Gamma_E}{dE}dE = \rho(E)d\Gamma_E\,,$$

получаем плотность вероятности - *функцию статистического распределения*:

$$\rho(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{T}} \qquad (2.1.14)$$

Это и есть *распределение Гиббса*. Формула (2.1.14) дает распределение вероятностей различных *микроскопических* состояний подсистемы, являющейся малой частью некоторой большой замкнутой системы. Это распределение было найдено Гиббсом в 1901 году.

2.1.2. Распределения по кинетическим и потенциальным энергиям.

В классической физике полная энергия всегда может быть разделена на кинетическую K и потенциальную U энергии:

$$E = E_k + E_p = K + U\,, \qquad (2.1.15)$$

где K - функция скоростей, U - функция координат. U вообще говоря состоит из потенциальной энергии взаимодействия атомов между собой и из потенциальной энергии во внешнем поле. При этом элемент фазового объема можно представить в виде произведения двух элементов:

$$d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q\,, \qquad (2.1.16)$$

где $d\Gamma_K = d\Gamma_p$ элемент фазового объема в пространстве импульсов (скоростей), $d\Gamma_U = d\Gamma_q$ фазовый объем в пространстве координат. Тогда вероятность записывается

[1] Напомним, что $\rho_E(E)$ есть плотность вероятности иметь энергию от E до $E{+}dE$, а $\rho(E)$ - плотность вероятности иметь энергию от E до $E + dE$, но в единице фазового объема $d\Gamma$.

$$d\mathbf{P}(E) = d\mathbf{P}(K) \cdot d\mathbf{P}(U) \tag{2.1.17}$$

Такое разбиение вероятности $d\mathbf{P}(E)$ на 2 независимых сомножителя означает, что вероятность иметь определенные значения для кинетической энергии никак не влияет на вероятность иметь какие-то значения для потенциальной энергии. Поэтому вероятности $d\mathbf{P}(K)$ и $d\mathbf{P}(U)$ должны удовлетворять независимым условиям нормировки для определения постоянных a и b:

$$\begin{gathered} d\mathbf{P}(K) = a\, exp\left(-\frac{K}{T}\right) d\Gamma_p \\ d\mathbf{P}(U) = b\, exp\left(-\frac{U}{T}\right) d\Gamma_q \end{gathered} \tag{2.1.18}$$

Такое разбиение распределения по полным энергиям на 2 независимых распределения по кинетическим и потенциальным энергиям возможно лишь в классической физике. При квантовом рассмотрении вероятности различных значений координат и импульсов оказываются связанными друг с другом за счет соотношения неопределенностей.

Если имеем физическую величину, зависящую от координат и импульсов $L = L(p,q)$, то можно определить среднее значение этой величины:

$$\langle L \rangle = A \int L(p,q)\, exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma \tag{2.1.19}$$