

### 3.7. Связь распределения Гиббса со свободной энергией. Уравнение состояния.

#### 3.7.1. Свободная энергия и распределение Гиббса.

Одна из задач статистической термодинамики - получение уравнений состояния равновесных тел, т.е. установление связи между  $P, V, T$ . Уравнение состояния можно записать через любую из термодинамических функций, которые были определены в предыдущем параграфе.

Например, запишем уравнение состояния через свободную энергию  $F = F(T, V)$  (см формулы (3.6.30) и (3.6.31)):

$$F = E - TS \quad (3.7.1)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (3.7.2)$$

где последние уравнения фактически определяют его через свободную энергию.

Найдем связь между свободной энергией  $F$  и распределением Гиббса, которое дает вероятность, что тело имеет энергию от  $E$  до  $E + dE$ . Энтропия определяется (см §1.8, формула (1.8.9)) соотношением:

$$S = \ln \Delta\Omega(E) = \ln \alpha + \ln \Delta\Gamma_E, \quad (3.7.3)$$

где  $\Delta\Gamma_E$  область фазового пространства, где система проводит наибольшую часть времени, а  $\alpha$  - коэффициент, который в рамках классической физики остается неизвестным. Вспоминая также (см формулу (1.8.8)), что из нормировки  $\Delta\Gamma_E = \frac{1}{\rho(\langle E \rangle)}$ , запишем:

$$S = \ln \alpha - \ln \rho(\langle E \rangle) \quad (3.7.4)$$

Теперь мы знаем, что функция распределения - распределение Гиббса  $\rho(E) = A \exp\left(-\frac{E}{T}\right)$ , поэтому

можно записать и для средней энергии:  $\rho(\langle E \rangle) = A \exp\left(-\frac{\langle E \rangle}{T}\right)$  и, следовательно,

$\ln \rho(\langle E \rangle) = \ln A - \frac{\langle E \rangle}{T}$ . Подставим последнее выражение в энтропию

$$S = -\ln \frac{A}{\alpha} + \frac{\langle E \rangle}{T},$$

а затем выражаем

$$\ln \frac{A}{\alpha} = \frac{\langle E \rangle - TS}{T} \quad (3.7.5)$$

Здесь всюду средняя энергия - это внутренняя энергия тела, поэтому знак усреднения можно опустить и ввести свободную энергию (3.7.1). Тогда получаем для нормировочной константы  $A$  в распределении Гиббса:

$$A = \alpha \cdot e^{\frac{F}{T}} \quad (3.7.6)$$

Таким образом, показано, что нормировочная константа  $A$  в распределении Гиббса связана со свободной энергией тела  $F$  и тогда можно записать:

$$\rho = \alpha \exp\left(\frac{F - E}{T}\right) \quad (3.7.7)$$

Поскольку  $F = F(T, V)$  и не зависит от скоростей и координат, то условие нормировки запишется в виде:

$$\alpha e^{\frac{F}{T}} \int e^{-\frac{E}{T}} d\Gamma = 1 \quad (3.7.8)$$

И еще иначе:

$$F = -T \ln \left( \int e^{-\frac{E}{T}} \alpha d\Gamma \right) \quad (3.7.9)$$

Этой формулой устанавливается связь статистических характеристик тела с термодинамической величиной – свободной энергией  $F$ .

### 3.7.2. Уравнение состояния идеального газа.

Воспользуемся полученным выражением для свободной энергии для получения уравнения состояния идеального газа, а также уравнением состояния, записанным в виде:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (3.7.10)$$

В идеальном газе нет потенциальной энергии взаимодействия между молекулами. Полная энергия газа состоит из кинетических энергий теплового движения атомов или молекул системы  $E = K$ , тогда имеем:

$$F = -T \ln\left(\int e^{-\frac{K}{T}} \alpha d\Gamma_p \int d\Gamma_q\right) \quad (3.7.11)$$

Если газ состоит из  $N$  молекул, то интегрирование по пространственным переменным дает  $N$  объемов:

$$\int d\Gamma_q = \int d\Gamma_r = \left(\int_V dx dy dz\right)^N = \left(\int_V dV\right)^N = V^N. \quad (3.7.12)$$

Подставляя выражение (3.7.12) в  $F$ , получаем:

$$F = -T \ln\left[V^N \left(\int e^{-\frac{K}{T}} \alpha d\Gamma_p\right)\right] = -NT \ln V + f(T) \quad (3.7.13)$$

Здесь множитель в круглых скобках не зависит от объема тела, поэтому при дифференцировании по объему системы его вклад равен нулю. Тогда из уравнения состояния (3.7.10) получаем:

$$p = TN \frac{1}{V} + 0 = NkT_k \frac{1}{V} = \nu N_A k \frac{T_k}{V} = \nu R \frac{T_k}{V} \quad (3.7.14)$$

Итак, из статистических представлений получаем уравнение состояния идеального газа - уравнение Клапейрона:

$$pV = \nu RT_k \quad (3.7.15)$$

Или, записывая через концентрацию, имеем:

$$p = nkT_k \quad (3.7.16)$$

Примечание 1: давление также легко получить, используя формулу для определения числа столкновений о единицу поверхности в единицу времени  $\mathbf{V} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$ , где  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}}$  - средняя скорость молекул.

Тогда давление определяется как суммарный импульс  $\Delta P$ , переданный единице площадки в единицу времени  $p = \frac{\Delta P}{\Delta t \Delta S} = nkT_k$ .

Примечание 2: основное уравнение кинетической теории газов может быть получено, если ввести среднюю кинетическую энергию молекулы (одноатомный газ)  $\langle K \rangle = \frac{3}{2} kT_k$ . Тогда получаем:

$$p = nkT_k = \frac{2}{3} n \langle K \rangle = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle \quad (3.7.17)$$

Это и есть основное уравнение кинетической теории газов.

Примечание 3: зная свободную энергию можно получить и другие термодинамические функции, например, термодинамический потенциал:  $G = F + pV$ , внутреннюю энергию  $E = F + TS$ , тепловую функцию  $W = E + pV$ .