

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):

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

Эта функция распределения по энергиям была введена для некоторого макроскопического равновесного тела (подсистемы), помещенного в окружающую среду (термостат) 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 квазиневазисимыми (квазизамкнутость, см §1.5). Тогда полная энергия замкнутой системы равна:

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

где E – энергия тела (подсистемы), E' – энергия среды. При этом рассматриваем размер подсистемы (тела) значительно меньше размера системы (среды), т.е. $E' \gg E$. Можно также говорить о числе частиц в полной системе N_0 и подсистеме N :

$$N_0 = N + N' \gg N. \quad (2.1.3)$$

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

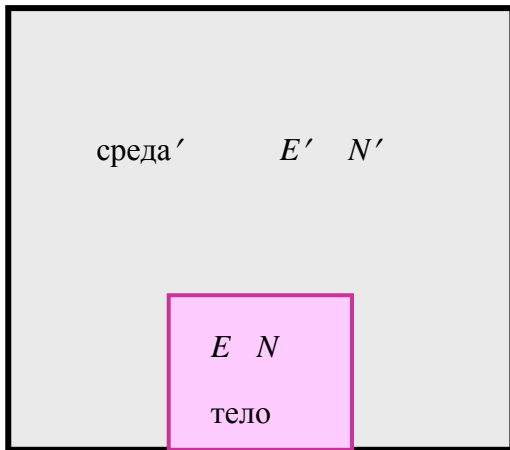


Рис. 1.1.

средние значения энергии для больших систем, находящихся в равновесии.

Отметим, что в общем случае для подсистемы ее энергию E в принципе мы не можем заменить на среднее значение энергии, т.к. в качестве подсистемы можно выбрать и 1 молекулу, а поскольку это малая подсистема, то для нее флуктуации могут быть велики. Поэтому мы и будем искать вероятность подсистемы иметь энергию E , считая, что энергия среды в силу своего большого размера практически не отклоняется от своего среднего значения.

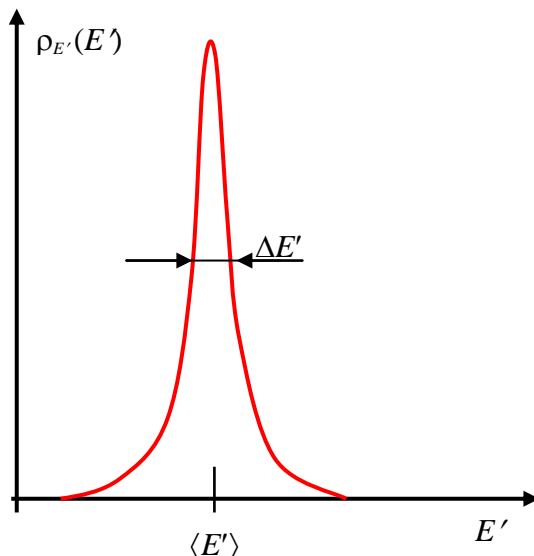


Рис. 1.2.

Итак, будем определять вероятность $dP(E)$ 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 равновесное состояние среды характеризуется фазовым объемом $\Delta\Gamma_{E'}$. Напомним (рис.1.2), что тогда можно записать соотношение нормировки в виде:

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

при этом статистический вес состояния среды равен:

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

Фазовый объем $\Delta\Gamma_{E'}$ пропорционален числу способов распределения энергии $E' = E_0 - E$ по окружающей среде. Т.к. тело и среда статистически квазиневазисимы, то искомая вероятность $dP(E)$ пропорциональна

произведению фазового объема состояния тела $d\Gamma_E$ и фазового объема макроскопического состояния окружающей среды $\Delta\Gamma_{E'}$:

$$dP(E) \sim \Delta\Gamma_{E'} d\Gamma_E \quad (2.1.6)$$

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

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

Т.е. имеем:

$$\begin{aligned} S'(E_0 - E) &= \ln a \Delta\Gamma_{E'} \\ \Delta\Gamma_{E'} &= \frac{1}{a} \exp(S'(E_0 - E)) \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

Подставляя в вероятность, получаем:

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

Учтем, что тело составляет малую часть всей системы, т.е. $E \ll E_0$. Разложим энтропию среды $S'(E_0 - E)$ в ряд в окрестности точки E_0 по степеням E :

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

Ограничимся первым порядком по энергии E в разложении (2.1.10). Вспомним определение температуры (10.5) из §1.10 предыдущей главы, т.е.

$$\frac{dS'(E)}{dE} = \frac{1}{T},$$

и тогда получаем:

$$dP(E) = A \exp\left(-\frac{E}{T}\right) d\Gamma_E \quad (2.1.11)$$

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, множители a , $\exp(S'(E_0))$ и коэффициент пропорциональности). Постоянную A можно найти из нормировки:

$$\int_{от 0 до E_0} dP(E) = 1. \quad (2.1.12)$$

Подставляя сюда (2.1.11), получаем:

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

Сравнивая выражение (1.9) для вероятности макроскопического состояния тела с (7.16) § 1.7¹:

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

получаем плотность вероятности – *функцию статистического распределения*:

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

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, называемое иногда *микрораспределением*, было найдено Гиббсом в 1901 году.

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 $d\Gamma$.

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:

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

где $K = K(v)$ – функция скоростей (или импульсов), $U = U(q)$ – функция координат. Энергия U , вообще говоря, состоит из потенциальной энергии взаимодействия атомов между собой и из потенциальной энергии подсистемы во внешнем поле. При этом элемент фазового объема можно представить в виде произведения двух элементов:

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

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

$$dP(E) = dP(K) \cdot dP(U) \quad (2.1.17)$$

Такое разбиение вероятности $dP(E)$ 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 $dP(K)$ и $dP(U)$ должны удовлетворять независимым условиям нормировки для определения постоянных коэффициентов a и b :

$$\begin{aligned} dP(K) &= a \exp\left(-\frac{K}{T}\right) d\Gamma_p \\ dP(U) &= b \exp\left(-\frac{U}{T}\right) d\Gamma_q \end{aligned} \quad (2.1.18)$$

Заметим, что 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:

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

Конкретные вычисления, в частности для идеального газа, будут проведены в последующих параграфах.

Примечание 1. Джозайя Уиллард Гиббс, американский физик-теоретик, 1839-1903
