

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

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

Одной из задач статистической термодинамики является получение *уравнений состояния равновесных тел*, т.е. установление связи между параметрами  $P, V, T$ . 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 формулы (3.7.2) фактически определяют эти уравнения состояния через свободную энергию.

Найдем связь между свободной энергией  $F$  и распределением Гиббса, которое дает вероятность, что система имеет энергию в интервале 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  $\Delta \Gamma_E$  определяет область фазового пространства, где система проводит подавляющую часть времени, а размерный коэффициент  $\alpha$  в рамках классической физики остается неизвестным. Вспоминая также (см формулу (1.8.8)), что из нормировки функции распределения имеем  $\Delta \Gamma_E = 1/\rho(\langle E \rangle)$ , запишем:

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

Теперь мы знаем, что функция распределения – это микрораспределение Гиббса  $\rho(E) = A \exp(-E/T)$ . Это соотношение справедливо для любой энергии, поэтому его можно также записать и для средней энергии:

$$\rho(\langle E \rangle) = A \exp\left(-\frac{\langle E \rangle}{T}\right)$$

и, следовательно, получаем:

$$\ln \rho(\langle E \rangle) = \ln A - \frac{\langle E \rangle}{T}.$$

Подставим последнее выражение в энтропию (3.7.4)

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

а затем выражаем логарифмический член:

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

Здесь всюду средняя энергия – это внутренняя энергия тела, поэтому знак усреднения можно опустить и ввести свободную энергию (3.7.1). Тогда получаем следующее выражение 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  $F$ . Подставляя (3.7.6) в распределение Гиббса, получаем микрораспределение в виде:

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

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

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

Или логарифмируя, получаем:

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

Этой формулой устанавливается связь статистических характеристик тела с термодинамической величиной – свободной энергией  $F$ . Интеграл берется по всем координатам фазового пространства  $d\Gamma = d\Gamma_p d\Gamma_q$ .

### 3.7.2. Уравнение состояния идеального газа.

Воспользуемся полученным выражением (3.7.9) для свободной энергии при получении уравнения состояния идеального газа. Для определенности воспользуемся также одним из уравнений состояния (3.7.2), 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  $E = K$ , которая не зависит от координат, 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 введенная функция

$$f(T) \equiv T \ln \left( \int \alpha \exp \left( -\frac{K}{T} \right) d\Gamma_p \right)$$

не зависит от объема тела, поэтому при дифференцировании по объему системы при постоянной температуре ее вклад равен нулю. Тогда из уравнения состояния (3.7.10) получаем:

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

Таким образом, из статистических представлений получаем уравнение состояния идеального газа – уравнение Клапейрона:

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

Или, записывая через концентрацию, имеем:

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

Итак, используя связь термодинамических функций со статистическим распределением Гиббса, можно получить уравнения состояния газа. Для идеального газа это можно сделать достаточно просто, как это видно из предыдущего рассмотрения. Для взаимодействующего газа уравнение равновесного состояния получить весьма сложно.

Для идеального одноатомного газа уравнение состояния (3.7.16) можно записать через среднюю кинетическую энергию атома  $\langle K \rangle = \frac{3}{2} kT_k$ . 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 1. Давление (3.7.16) также легко получить, используя формулу для определения числа столкновений о единицу поверхности в единицу времени  $\mathbf{V} = n \langle v \rangle / 4$ , где  $\langle v \rangle = \sqrt{8kT_k / \pi m}$  – средняя скорость молекул. Тогда давление определяется как суммарный импульс  $\Delta P$ , переданный единице площади в единицу времени  $p = \Delta P / \Delta t \Delta S = nkT_k$ .

Примечание 2. Зная свободную энергию можно получить и другие термодинамические функции, например, термодинамический потенциал:  $G = F + pV$ , внутреннюю энергию  $E = F + TS$ , тепловую функцию  $W = E + pV$ .

-----