

---

---

# ЛЕКЦИЯ 1

---

## ВВЕДЕНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКУЮ ФИЗИКУ

Данный курс посвящён статистической физике газов и других макроскопических систем в состоянии термодинамического равновесия. Сначала будут рассматриваться одноатомные газы, затем — более сложные системы: жидкости и твёрдые тела. И статистическая физика как наука, и термодинамика как наука родились из физики газов, так что используемая терминология происходит именно из физики газов.

***Определение 1: Закрытая система** — это термодинамическая система, не обменивающаяся с окружающей средой веществом и обладающая постоянной энергией.♣*

***Определение 2: Термодинамическое равновесие** — это состояние равновесия замкнутой системы, не меняющееся во времени. ♣*

Вообще говоря, в замкнутой системе также сохраняются другие аддитивные интегралы движения, такие как импульс и механический момент. Но в термодинамике принято рассматривать газ, находящийся в состоянии покоя, и поэтому предполагается, что газ находится внутри стенок, импульс равен нулю, и отсутствует вращение системы как целого. Таким образом, вместо 7 аддитивных интегралов движения, как в механике, в термодинамике имеется только один — **энергия**  $E$ . С другой стороны, в статистической физике очень важную роль играет **объём**  $V$ . Это тоже аддитивный интеграл движения, не меняющийся во времени: если увеличить количество вещества в 2 раза при прочих постоянных условиях, то и объём увеличится в 2 раза. И, наконец, **число частиц** в газе  $N$ , разумеется, не меняется.

***Определение 3: Термодинамическая величина** — это любая функция от аддитивных интегралов движения. ♣*

***Определение 4: Главные интенсивные термодинамические величины** — это температура  $T$ , давление  $p$ , химический потенциал  $\mu$ . ♣*

Дадим определение этим понятиям.



Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

**Определение 5:** *Химический потенциал* — это производная от энергии по числу частиц:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}. \quad (1.1)$$



Иными словами, это энергия системы в расчёте на одну частицу.

**Определение 6:** *Давление* — это производная от энергии по объёму со знаком «минус»:

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V}. \quad (1.2)$$



Что касается температуры, здесь не всё так просто. В механике нет понятия температуры, поскольку механика занимается изучением объектов с малым числом степеней свободы. Это в основном атомы, молекулы и ядра. Статистическая физика, напротив, изучает **макроскопические системы** — системы с огромным числом частиц, причём не только  $N$ , но и  $\log N$  является большой величиной. Например, если  $N \sim 10^{24}$ , то  $\ln N \sim 100 \gg 1$ . Поскольку макроскопическая система — это очень сложный объект, то сначала изучаются её равновесные свойства.

Единственное, что говорит о температуре термодинамика — это то, что *температура есть величина, которая растёт вместе с увеличением энергии системы*. Таким образом, известно, что  $\frac{dT}{dE} > 0$ .

Хотя любую монотонную функцию от энергии можно принять за температуру, для однозначности за определение температуры принимается закон Менделеева–Клапейрона:

**Определение 7:**

$$T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{pV}{N}. \quad (1.3)$$



Из курса общей физики также известно, что  $T = \frac{2E}{3N}$  (для идеального газа).

Химический потенциал и давление измеряются точно так же, как и в механике, а температура — в градусах Кельвина.

**Аксиома 1** *Любое равновесное состояние полностью определяется своими термодинамическими величинами, то есть аддитивными интегралами и функциями от них.\**

Поскольку таких функций имеется неограниченное количество, изучать свойство каждой из них не представляется возможным. Какой же величиной характеризовать равновесные свойства термодинамической системы? Чтобы ответить на этот вопрос, используем вариационный принцип, который формулируется так: *действие экстремально на реальной траектории*. Как должно быть известно из курсов механики и электричества, уравнения Ньютона и уравнения Максвелла могут быть постулированы, а могут и быть выведены из вариационного принципа.

Оказывается, что эти равновесные свойства характеризуются одной величиной — **энтропией**  $S$ .



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)

**!** Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

**Определение 8:** Энтропия определяется следующей формулой:

$$S(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^E \frac{dE}{T(E)}. \quad (1.4)$$

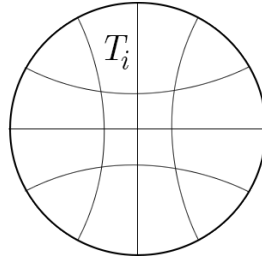


Рис. 1.1

Это новое понятие, которого нет ни в механике, ни в теории поля. Формально можно определить энтропию и для системы из малого числа частиц, но её физический смысл раскрывается только в макроскопических системах. Энтропия является аддитивной величиной, поскольку в её определении  $E$  аддитивна, а  $T$  — интенсивная величина, то есть не зависит от размера системы. Например, в случае, когда система состоит из  $M$  равновесных подсистем,  $S = S_1 + S_2 + \dots + S_M$ , где  $S_i$  — энтропия подсистемы с номером  $i$ .

В равновесной системе температура одинакова для любой подсистемы:  $T_1 = T_2 = \dots$ . Кроме того, если поделить весь объём системы на некоторое количество подсистем и рассмотреть процесс перехода частиц через границу двух подсистем, то легко видеть, что кроме температур  $T$  также равны химические потенциалы этих подсистем и давления:  $\mu_1 = \mu_2 = \dots$ ,  $p_1 = p_2 = \dots$ . Это следует из максимальности энтропии в состоянии равновесия. Если, к примеру, ввести ещё один аддитивный интеграл — магнитный момент  $\mathcal{M}$  (для магнитных систем), то, магнитный момент единицы объёма  $\frac{\partial \mathcal{M}_{\text{ед}}}{\partial V}$  будет одинаковым во всех подсистемах. Таким образом, в равновесии все интенсивные термодинамические величины распределены в пространстве однородно.

В термодинамике неравновесная система задаётся как сумма равновесных подсистем. Термодинамика не рассматривает например, системы, в которых есть диффузионные потоки. **Второй закон термодинамики** гласит, что энтропия системы увеличивается, если её состояние в начальный момент было неравновесным. В состоянии равновесия энтропия будет максимальной. Напоминаем, что всё выше сказанное относится только к замкнутым системам.

Итак, в равновесии  $S = S(E, V, N)$ . Если опустить  $V, N$  ввиду их постоянства, то  $S = S(E)$ . В силу определения температуры,  $T = \frac{\partial E}{\partial S}$ , или  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ . Поэтому  $dE = -TdS$ . С учётом других аддитивных интегралов,

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.5)$$

**!** Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)



Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

Равенство (1.5) называется **термодинамическим тождеством**, и оно тривиально, поскольку  $dE = \frac{\partial E}{\partial S}dS + \frac{\partial E}{\partial V}dV + \frac{\partial E}{\partial N}dN$ . Можно подставить значения частных производных из определений (1.1), (1.2) и (1.3), и тогда ясно, что (1.5) — тождество в буквальном смысле слова: зная правила дифференцирования функций многих переменных, можно его получить из определений использующихся в нём величин.

Если вместо энергии ввести величину  $F = E - TS$ , которая называется **свободной энергией**, то

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT. \quad (1.6)$$

Как должно быть известно из курса общей физики, это — дифференциальное тождество для свободной энергии. Можно перейти и к другим переменным. Они будут вводиться в данном курсе по мере необходимости.

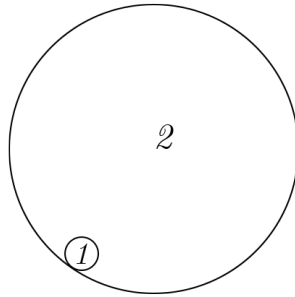


Рис. 1.2

Важнейшим следствием второго закона термодинамики является **принцип минимальности термодинамических потенциалов**. Чтобы объяснить, в чём он заключается, рассмотрим термодинамическую систему, которая состоит из двух подсистем: малой подсистемы 1, которая, тем не менее, является макроскопической, то есть  $N_1 \gg 1$  и  $\log N_1 \gg 1$ , и большой подсистемы 2 — термостата. Введём неравновесную энтропию  $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$ . Тогда

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2(E_{\text{tot}} - E_1, V_{\text{tot}} - V_1, N_{\text{tot}} - N_1). \quad (1.7)$$

Из (1.5) получаем, что  $dS = \frac{1}{T}(dE + pdV - \mu dN)$ . Если учесть, что  $E_1$ ,  $V_1$  и  $N_1$  малы, получаем

$$S_{\text{tot}} = S_2(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) + S_1 - E_1 \frac{1}{T} - V_1 \frac{p}{T} + N_1 \frac{\mu}{T}. \quad (1.8)$$

Индекс 2 везде опускается, так как термостат всё время находится в равновесии. Основная система находится при одной и той же температуре, которая и обозначается  $T$  без индекса 2. Выражение (1.8) можно переписать так:

$$S_{\text{tot}} = S_2(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \frac{1}{T}(-S_1 T + E_1 + pV - N_1 \mu). \quad (1.9)$$

Пусть в начальный момент система находится в неравновесном состоянии, а потом достигает равновесия. Тогда  $\Delta S_{\text{tot}} = S_{\text{tot}}^{\text{равн}} - S_{\text{tot}} > 0$ . Согласно (1.9),

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{1}{T} R_{\text{min}}, \quad (1.10)$$



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)

**!** Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

где

$$R_{min} = \Delta E_1 + p \Delta V_1 - T \Delta S_1 - \mu \Delta N_1, \quad (1.11)$$

$$\Delta E_1 = E_1 - E_1^{равн}, \quad \Delta V_1 = V_1 - V_1^{равн}, \quad \Delta S_1 = S_1 - S_1^{равн}, \quad \Delta N_1 = N_1 - N_1^{равн}.$$

Работа, необходимая для того, чтобы перевести систему из равновесного состояния в неравновесное, не может быть меньше  $R_{min}$ . Формула (1.11) определяет минимальное значение этой работы. В случае, когда в начальный момент система находилась в равновесии, а затем её из этого состояния вывели,  $\Delta S_{tot} < 0$ .

Минимальность работы предполагает, что систему в конечное состояние нужно переводить очень медленно, без потерь энергии, то есть в адиабатическом процессе. Только в этом случае работа будет минимальна.

Для простоты рассмотрим случай, когда объём и число частиц не меняются, то есть в системе меняется только энергия и энтропия. Тогда

$$R_{min} = \Delta E_1 - T \Delta S_1, \quad (1.12)$$

то есть минимальная работа в этом случае равна приращению свободной энергии.

Если будут постоянны другие величины, то получаются другие термодинамические потенциалы. Получаем, что соответствующий процессу термодинамический потенциал в равновесии всегда минимален.

Статистическая физика отличается от других ранее изученных курсов теоретической физики тем, что в квантовой механике рассматривалась одна или несколько частиц, и нужно было решать нестационарное уравнение Шрёдингера, а в электродинамике либо из уравнений Максвелла извлекались равновесные движения, либо, опираясь на представления квантовой механики, изучались кванты электромагнитного поля, которые двигаются определённым образом, со спектром энергии, пропорциональной импульсу. В случае наличия в системе исполинского числа частиц нельзя сказать с позиций классической или квантовой механики, в каком состоянии она находится. С точки зрения классики, нельзя мгновенно узнать все координаты и импульсы всех частиц, а с точки зрения квантовой механики нельзя точно решить уравнение Шрёдингера для такого числа частиц. Тем не менее, нужно как-то изучить поведение макроскопической системе, сначала хотя бы равновесной.

Чтобы посмотреть на эту систему с точки зрения эксперимента применяется следующая методика. Сначала проводится один эксперимент, затем в тех же условиях проводится второй эксперимент, третий, и т. д. В каждом эксперименте из этой серии начальные состояния будут немного различаться: например, энергия будет каждый раз разной. То есть аддитивные величины системы флуктуируют. С точки зрения физической необходимости, нужно знать не конкретные значения физических величин в каждом измерении, а среднее значение

$$\bar{A} = \frac{1}{M}(A_1 + A_2 + \dots + A_M). \quad (1.13)$$

Если  $A_1, A_2, \dots$  измерены в разные моменты времени, то  $\bar{A}$  называется средним по времени, а величина  $A$  является флуктуирующей во времени.

В данном курсе будут изучаться статистические системы, то есть такие системы, которые от времени не зависят, соответственно, средние во времени применяться не

**!** Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)



Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).

будут. После большой серии экспериментов на одинаковых системах (называемых также элементами ансамбля) нужные величины усредняются по ансамблю, и формула для среднего имеет вид (1.13), только  $A_i$  есть величины, зависящие от элемента ансамбля, а не от времени. В статистической физике всегда имеют дело со средними значениями величин.

Если величина  $A$  флуктуирует, то  $\langle \Delta A \rangle = 0$ , то есть в среднем эта величина остаётся одной и той же. Если имеются две величины  $A, B$ , то выражение  $\langle \Delta A \Delta B \rangle$  называется **корреляционной функцией**. Если  $A$  и  $B$  независимы, то  $\Delta A$  и  $\Delta B$  не зависят друг от друга, а значит,  $\langle \Delta A \Delta B \rangle = \langle \Delta A \rangle \langle \Delta B \rangle = 0$ . Отличие от нуля корреляционной функции говорит о том, что эти величины коррелируют, то есть являются зависимыми.

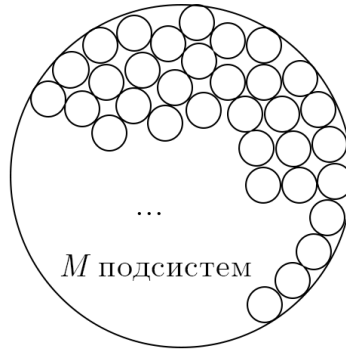


Рис. 1.3

В теории вероятностей есть теорема, называемая законом больших чисел. Проиллюстрируем её на примере из статистической физики.

Имеется система, состоящая из большого числа  $M$  одинаковых независимых подсистем. Будем обозначать полную энергию системы как  $E_{\text{tot}}$ . Введём величину  $\sigma$ , являющуюся среднеквадратичной флуктуацией величины  $E_{\text{tot}}$ :

$$\sigma = \sqrt{\langle \Delta E_{\text{tot}}^2 \rangle}. \quad (1.14)$$

Так как имеется  $M$  одинаковых подсистем, то

$$E_{\text{tot}} = \sum_{m=1}^M E_m, \quad (1.15)$$

$$\Delta E_{\text{tot}}^2 = \sum_{m=1}^M \Delta E_m \sum_{n=1}^M \Delta E_n = \sum_{m=1}^M (\Delta E_m)^2 + \sum_{m \neq n} \Delta E_m \Delta E_n, \quad (1.16)$$

$$\sigma^2 = \langle \Delta E_{\text{tot}}^2 \rangle = \sum_{m=1}^M \langle (\Delta E_m)^2 \rangle + \sum_{m \neq n} \langle \Delta E_m \Delta E_n \rangle. \quad (1.17)$$

Второе слагаемое в (1.17) тождественно равно нулю, поскольку все подсистемы независимы. Поэтому

$$\sigma^2 = M \sigma_m^2. \quad (1.18)$$

$$\frac{\sigma^2}{\langle E_{\text{tot}}^2 \rangle} = \frac{M \sigma_m^2}{M^2 \epsilon^2} \sim \frac{1}{M}, \quad (1.19)$$



Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)



*Конспект не проходил проф. редактуру, создан студентами и, возможно, содержит смысловые ошибки. Следите за обновлениями на [lectoriy.mipt.ru](http://lectoriy.mipt.ru).*

где  $\sigma_m^2$  — среднеквадратичная флуктуация энергии одной подсистемы,  $\epsilon$  — средняя энергия одной подсистемы.

Таким образом, если система большая, то чем больше число подсистем в системе, тем меньше относительная флуктуация полной энергии. Если  $M \gg 1$  и  $\log M \gg 1$ , то в пределе  $M \rightarrow \infty$  для системы, находящейся в статистическом равновесии, флуктуация энергии равна нулю. Хотя энергия в небольшом количестве одинаковых подсистем заметно различается, при большом количестве этих подсистем в среднем будет одно и то же. В пределе  $M \rightarrow \infty$  одно измерение даёт абсолютно точное значение энергии.

Это мощное орудие в руках физика-теоретика: вместо того, чтобы решать уравнение Шрёдингера для  $\sim 10^{24}$  частиц, можно вычислить средние значения физических величин и получить полную информацию о равновесном состоянии этой системы.



*Для подготовки к экзаменам пользуйтесь учебной литературой. Об обнаруженных неточностях и замечаниях просьба писать на [pulsar@phystech.edu](mailto:pulsar@phystech.edu)*