

1 Фазовая диаграмма вещества

На рисунке 1 показана фазовая диаграмма вещества в осях температура(T)-давление(p). На ней нарисованы линии, разделяющие различные агрегатные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное.

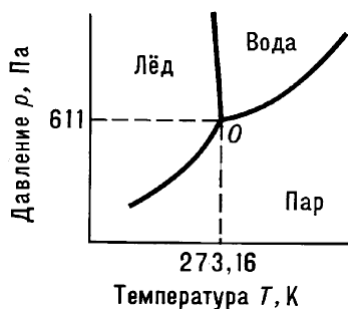


Рис. 1: Фазовая диаграмма вещества

Чтобы понять, как вещество ведет себя при перемещении по этой диаграмме, посмотрим на график зависимости давления (p) от объема (V) при постоянной температуре (T).

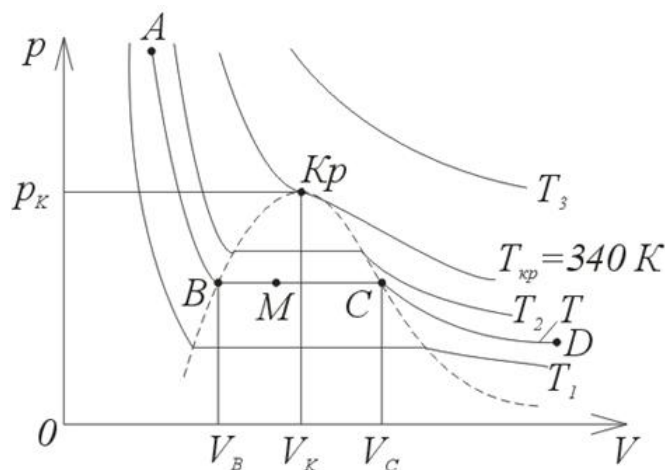


Рис. 2: Зависимости давления p от объема V при различных значениях температуры T .

Будем двигаться сверху вниз по вертикальной прямой на рис. 2 из области жидкости к области газа. При температуре ниже критической ($T < T_c$) увеличение объема (уменьшение плотности) сначала приводит к падению давления, вдоль некоторой гладкой кривой $p_l(T)$. Однако при некотором значении $V_l(T)$ давление перестает убывать, пока объем не достигнет неко-

того большего значения V_g . После этого давление снова убывает, демонстрируя некоторую гладкую зависимость $p_g(T)$. Плоский участок на графике соответствует области фазового перехода, в которой сосуществуют жидкая и газообразная фазы. При температуре выше критической никаких изломов на графике не наблюдается. Это свидетельствует о том, что при движении по изотерме никакой смены фазы не происходит, т.е. разница между жидкой и газообразной фазами весьма условна.

Наиболее интересна на этих графиках окрестность критической точки, которой в основном будет посвящен этот курс. Для того, чтобы научиться описывать фазовые переходы, сначала вспомним основы термодинамики.

2 Основы термодинамики

2.1 Пространство состояний системы:

Термодинамика изучает большие системы, которые характеризуются небольшим числом параметров. Пространство состояний системы параметризуется набором обобщенных аддитивных координат $\mathbf{X} = \{X_1, X_2, \dots\}$. Слово аддитивный означает, что если две системы с заданными наборами координат привести в контакт, то координаты новой системы будут даваться суммой координат исходных систем. Таким образом аддитивные переменные приписываются как к самой системе, так и к ее частям.

Исходное предположение термодинамики, которое иногда называют нулевым началом гласит, что с течением времени изолированная система приходит в состояние термодинамического равновесия, в котором координаты связаны некоторым функциональным соотношением. В этом состоянии обобщенные координаты обладают свойством экстенсивности: для каждой системы с координатами \mathbf{X} существует семейство систем с координатами $\alpha\mathbf{X}$, в которых все координаты отличаются от исходной системы умножением на скалярный фактор $\alpha > 0$. Про такие состояния равновесия мы говорим, что они подобны. Две подобные системы с координатами $\alpha\mathbf{X}$ и $(1 - \alpha)\mathbf{X}$ можно привести в контакт, так что получится новая система подобная исходной с координатами \mathbf{X} . Обратное также справедливо.

Экстенсивным координатам соответствуют интенсивные сопряженные силы $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots)$. Они напротив приписываются к термодинамическому равновесию в целом. Силы являются функциями координат. Мы будем придерживаться традиции, согласно которой экстенсивные величины обозначают заглавными буквами, а интенсивные прописными. Зависимости типа

$$f_i = f_i(\mathbf{X}),$$

называются уравнениями состояния. Уравнения характеризуют внутреннее устройство системы. Они не следуют из термодинамики и для термодинамики являются внешними данными.

В термодинамике мы рассматриваем процессы превращения одних равновесных состояний в другие. Эти превращения могут происходить быст-

ро. В этом случае термодинамическое описание может быть не применимо к промежуточным состояниям процесса. Более детально можно охарактеризовать квазистационарные процессы, в которых система или ее составные части проходят через непрерывную последовательность равновесных состояний. Далее мы будем в основном рассматривать такие процессы. В этом случае из координат и сопряженных им сил можно построить дифференциал (1-форму) работы

$$\delta W = - \sum_i f_i dX_i.$$

В термодинамике термин работа имеет обобщенное значение и включает в себя не только механическую работу, но и химическую. Знак минус перед суммой вопрос соглашения. Он подразумевает, что о \mathbf{f} нужно думать, как о внешних силах действующих на систему, а о δW как о работе, которую совершает система при изменении координат на $dX_1, dX_2 \dots$

Приведем примеры обобщенных координат и сопряженных им сил.

Координаты	Силы
V -объем	$-p$ - давление
N -число частиц	μ -химический потенциал
Q -электрический заряд	u -электрический потенциал
\vec{M} -магнитный момент	\vec{h} - магнитное поле

2.2 Законы термодинамики

Развитие термодинамического формализма начинается с трех законов термодинамики. Есть много разных формулировок законов термодинамики. Один из способов формулировки первых двух законов - постулировать существование новых функций состояния, которые могут быть приняты за новые координаты.

Первый закон: Внутренняя энергия $U(\mathbf{X})$ — функция состояния

Дифференциал работы δW , вообще говоря, не является полным дифференциалом (точной формой), т.е. сделанная работа зависит от пройденного пути в пространстве состояний¹. Системы (процессы) для которых справедливо

$$\oint \delta W = 0$$

будем называть адиабатической (теплоизолированной). В таких системах очевидно можно определить функцию $U(\mathbf{X})$, такую что

$$dU(\mathbf{X}) = -\delta W.$$

Другими словами в адиабатической системе работа внешних сил (или минус работа системы) равна изменению внутренней энергии системы.

¹Мы отражаем этот факт в использовании символа δ для обозначения дифференциала.

Для того чтобы распространить первый закон на произвольные системы мы постулируем существование подобной функции для любых систем. Разницу между двумя дифференциалами выше

$$\delta Q = dU + \delta W$$

назовем теплотой. Первый закон постулирует, что подводимое к системе тепло расходуется на увеличение внутренней энергии и работу, что является ничем иным, как законом сохранения энергии. Как видно, внутреннюю энергию можно приписать к любому термодинамическому состоянию системы и таким образом U можно считать координатой. В дальнейшем мы часто будем включать $X_0 = U$ в \mathbf{X} .

Второй закон: Энтропия $S(\mathbf{X})$ — функция состояния. В адиабатической системе $S(\mathbf{X})$ не убывает со временем.

Заметим, что так же как и работа, δQ не является полным дифференциалом. Тем не менее, для процессов, в которых вся система проходит непрерывную последовательность состояний термодинамического равновесия, его можно сделать полным, подобрав соответствующий интегрирующий множитель $\beta(\mathbf{X}) = 1/T(\mathbf{X})$. Тогда $T(\mathbf{X})$ называется абсолютной температурой, а второй закон термодинамики запишется в виде

$$TdS = dU - \sum_i f_i dX_i. \quad (1)$$

В дальнейшем мы будем рассматривать только положительную температуру $T \geq 0$ (см. комментарий в след подразделе). Такие процессы могут быть пройдены как в прямом, так и в обратном направлении и потому называются квазистационарными и обратимыми. Когда же равновесными являются только начальная и конечная точка рассматриваемого процесса, \mathbf{X}_0 и \mathbf{X}_t , $t > 0$, то второе утверждение состоит в том, что если $\delta Q = 0$, то с необходимостью

$$S(\mathbf{X}_t) - S(\mathbf{X}_0) \geq 0. \quad (2)$$

Энтропия, вместе с энергией и остальными аддитивными координатами — экстенсивная величина, т.е. однородная функция координат, $S(\alpha\mathbf{X}) = \alpha S(\mathbf{X})$.

Функции удовлетворяющие уравнению (1) содержат полную информацию о равновесной термодинамике системы. Чтобы проинтегрировать это уравнение необходимо еще задать начальное условие. Это условие задается третьим законом термодинамики.

Третий закон: При приближении к нулю температуры энтропия стремится к не зависящей от координат универсальной константе, которую можно положить равной нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S(T, \mathbf{X}_1) - S(T, \mathbf{X}_2)) = 0.$$

При заданных уравнениях состояния интегрирование дифференциального уравнения (1) дает нам энтропию как функцию энергии и координат

$S(U, \mathbf{X})$. Первые ее частные производные связаны с обобщенными силами (в том числе и температурой).

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial X_i} = -\frac{f_i}{T},$$

а вторые производные с функциями отклика: теплоемкостью

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

сжимаемостью

$$\kappa = -\frac{dV}{dp},$$

магнитной восприимчивостью

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}.$$

Функции отклика удобнее определять через термодинамические потенциалы, которые будут введены ниже. Для теплоемкости при постоянном \mathbf{X} будем иметь

$$C_{\mathbf{X}} = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{\mathbf{X}} = T \frac{\partial S}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)^{-1}$$

До сих пор мы оперировали с дифференциальными соотношениями для характеристик термодинамического равновесия. Пользуясь экстенсивностью энергии и энтропии и формулой Эйлера для однородных функций можно записать соотношение (1) в интегральном виде.

Действительно, пусть

$$g(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda g(x_1, \dots, x_n),$$

тогда дифференцируя обе части по λ получим

$$g(x_1, \dots, x_n) = \sum_i \frac{\partial g}{\partial x_i} x_i.$$

отсюда из (3) следует

$$U = TS + \sum_i f_i X_i.$$

Дальнейшие свойства термодинамических функций являются следствием законов термодинамики.

2.3 Следствия законов термодинамики.

А. Следствия второго закона

1. Выпуклость. Рассмотрим две системы, характеризуемые одинаковым набором координат с равновесными состояниями $\alpha\mathbf{X}$ и $(1-\alpha)\mathbf{Y}$. Приведем их в контакт. Воспользовавшись экстенсивностью энтропии и законом неубывания энтропии будем иметь

$$S(\alpha\mathbf{X} + (1-\alpha)\mathbf{Y}) \geq \alpha S(\mathbf{X}) + (1-\alpha)S(\mathbf{Y}),$$

т.е. *энтропия — вогнутая функция экстенсивных координат*. В частности

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2} \leq 0,$$

а матрица $\left\| \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_i} \right\|$ задает неположительно определенную квадратичную форму. Эти соотношения выражают условия устойчивости вещества. В частности для теплоемкости имеем

$$C_{\mathbf{X}} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)^{-1} > 0.$$

В виду положительности температуры, энтропия монотонно возрастающая функция энергии. Поэтому ее можно обратить и получить энергию как функцию энтропии и координат $U(S, \mathbf{X})$, для которой будем иметь

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial X_i} = f_i. \quad (3)$$

Соответственно *энергия — вогнутая функция экстенсивных координат*.

$$U(\alpha\mathbf{X} + (1-\alpha)\mathbf{Y}) \geq \alpha U(\mathbf{X}) + (1-\alpha)U(\mathbf{Y})$$

и

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_i^2} \geq 0,$$

а матрица $\left\| \frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_i} \right\|$ задает неотрицательно определенную квадратичную форму.

2. Условия термодинамического равновесия. Рассмотрим сосуд с диатермальной (теплопроводящей) стенкой. Пусть перенос через нее происходит настолько медленно, что процесс можно считать квазистационарным и локально равновесным в каждой из частей по отдельности. Пусть вначале газ в разделенных частях имеет энергии U_1, U_2 при температурах T_1 и T_2 соответственно. Тогда в результате теплообмена будем иметь

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \geq 0,$$

т.е. $dU_1 > 0$ если $T_1 < T_2$ — тепло течет от тела с более высокой температурой к телу с более низкой, так что в силу положительности температуры

энергия более холодного (горячего) возрастает (падает). Когда температуры становятся равны, теплообмен прекращается.

$$T_1 = T_2$$

Это условие теплового равновесия.²То же самое касается и равновесия при других обменах, связанных с перетеканием экстенсивной координаты X_1 . Сообщающиеся системы приходят в равновесие, когда

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)}, \quad (4)$$

где верхний индекс указывает номер подсистемы.

3. Принцип максимума энтропии.

Рассмотрим энтропию в предыдущем примере как функцию энергии всей системы и одной из ее частей, $S = S(U, U_1)$, тогда как энергия второй части дается их разностью $S_2 = S - S_1$. При теплообмене координата U_1 становится свободной тогда как U фиксировано. Тогда условие термодинамического равновесия примет вид

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{\partial (S - S_1)}{\partial (U - U_1)} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S}{\partial U_1},$$

откуда следует, что

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0.$$

Из вогнутости энтропии следует, что свободный параметр U_1 достиг значения при котором энтропия максимальна. Это есть частный случай принципа максимума энтропии: *В состоянии термодинамического равновесия энтропия, как функция свободных параметров достигает максимума.*

Аналогично формулируется *принцип минимума энергии. В состоянии термодинамического равновесия энергия, как функция свободных параметров, достигает максимума.*

В. Следствия третьего закона.

При стремлении температуры к нулю, функции отклика стремятся к нулю.

Пример

$$S(T, \mathbf{X}_1) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_{\mathbf{X}}(t)}{t} dt \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \Rightarrow C_{\mathbf{X}}(t) \rightarrow 0.$$

²Отсюда в частности следует, что если бы в природе существовали тела с температурами разного знака, то энергия неограниченно перетекала бы от тел с положительной температурой к телам с отрицательной, еще более понижая энергию последних. Поэтому мы принимаем, что все тела имеют температуру одного знака — плюс.

3 Термодинамические потенциалы.

4 Фазовые переходы

В предыдущей лекции мы выяснили, что термодинамические потенциалы являются выпуклыми функциями интенсивных переменных. Функции выпуклые в некоторой области всегда непрерывны в этой области. Более того выпуклые функции одной переменной дифференцируемы везде кроме не более чем счетного множества точек и дважды дифференцируемы почти всюду. Конечно в больших размерностях особые точки выпуклых функций не обязаны быть изолированными. Особые точки термодинамических потенциалов - основной объект нашего интереса. Они соответствуют фазовым переходам.

Определение 1. Рассмотрим зависимость термодинамических потенциалов от интенсивных переменных.

Будем называть точкой фазового перехода первого рода точку, в которой первая производная потенциала по интенсивной переменной терпит разрыв.

Точкой фазового перехода второго рода назовем точку, где первая производная потенциала по интенсивной переменной непрерывна, а вторая терпит разрыв.

Заметим, что в соответствии с устаревшей на сегодня классификацией Эренфеста предполагалось также выделять и фазовые переходы более высоких родов. Однако, как станет ясно позже, в современном подходе, описывающем более богатую картину аналитического поведения свободной энергии, различают переходы первого и второго рода, которые в англоязычной литературе называются соответственно разрывными и непрерывными переходами.

4.1 Что нужно знать о фазовых переходах первого рода.

Как видно из определения, при переходе первого рода производные термодинамических потенциалов по интенсивным переменным претерпевают скачек. Вспомним, что эти производные есть сопряженные экстенсивные переменные, такие как энтропия, объем и т.д. Часто также удобно говорить о скачке удельных величин, полученных их экстенсивных координат в расчете на единицу объема, одну частицу и т.д., таких как плотность, удельная намагниченность и т.д. Скачек такой величины сигнализирует о образовании новой фазы. Различные фазы одного вещества или смеси веществ описываются одними и теми же законами термодинамики. Однако разные фазы описывают разные уравнения состояния. В области фазового перехода различные фазы находятся в термодинамическом равновесии друг с другом. Из условия термодинамического равновесия (4) следует, что интенсивные обобщенные силы в разных фазах должны быть равны.

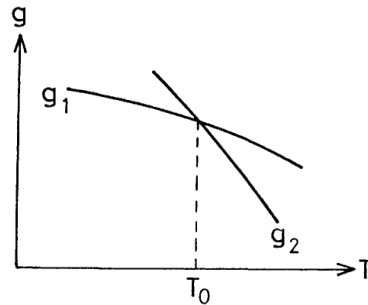


Рис. 3: $g(T)$

Посмотрим теперь на картину сосуществования фаз исходя из условий термодинамической утойчивости. Рассмотрим свободную энергию Гиббса

$$G(T, p, N) = N\mu(p, T, N)$$

двух различных фаз вещества (напрмер жидкости и газа). Каждое из этих фаз описывается своим уравнением состояния

$$\mu_l = g_l(T, p, N_l)$$

$$\mu_g = g_g(T, p, N_g)$$

Поскольку при сосуществовании фаз термодинамические потенциалы должны быть равны, положение фазового перехода определяется уравнением

$$g_l(T, p, N_l) = g_g(T, p, N_g),$$

где подразумевается, что сумма частей в обеих фазах $N_l + N_g = N$ фиксирована. Любую из экстенсивных переменных N_g, N_l объявим свободным параметром. Нарисуем графики $g_l(T, p, N)$ и $g_g(T, p, N)$ например в осях $T - g$. Воспользуемся принципом минимума энергии Гиббса, т.е. выберем свободный параметр так, чтобы сумма энергии была минимальна. Очевидно, что везде, кроме точки фазового перехода, нужно выбрать нижнюю ветвь, т.е. вещество полностью оказывается в одной из фаз. Таким образом график результирующей свободной энергии Гиббса имеет излом (скачек первой производной) в точке фазового перехода. Если же мы вернемся к функции экстенсивной энтропии энтальпии $H(S, p, N)$, на ней мы найдем линейный участок. Это обычный сценарий фазового перехода первого рода — потеря выпуклости.

Выясним какую размерность имеют множества точек фазовых переходов. Рассмотрим например систему c различных химических веществ. Интенсивные переменные характеризующие такую системы — это температура T , давление p , и химические потенциалы μ_1, \dots, μ_c . Т.е. всего имеется $c + 2$ параметра. Вообще, если над системой можно совершать механическую работу n способами таких параметров $n + c + 1$. Однако, как мы знаем и предыдущего раздела не все интенсивные величины независимы. Если в системе есть одна фаза, то уравнение Гиббса-Дюгема показывает, что независимых параметров на один меньше. Если же в системе сосуществует p фаз, то для каждой из них можно написать свое уравнение Гиббса-Дюгема. Таким образом на $n + c + 1$ параметров накладывается p связей. Откуда получим *правило фаз Гиббса* для числа степеней свободы f системы с c различными химическими компонентами и n координатами, отвечающими за механическую работу.

$$f = n + c + 1 - p$$

Подставив $n = 1, c = 1, p = 2$ мы видим, что области сосуществования пары фаз в простой однокомпонентной системе типа жидкость-газ-твердое тело одномерны, а область сосуществования трех фаз ($p = 3$) нульмерны. Действительно первым на рисунке 1 соответствуют линии, а вторым тройная точка, в которой встречаются три линии.

Одно из свойств перехода первого рода — наличие скрытой теплоты перехода L , которая связана с наклоном линии фазового перехода на диаграмме $p - T$. Уравнение кривой фазового перехода

$$\mu_l(T, p, N) = \mu_g(T, p, N).$$

Будем считать N фиксированным.

$$\frac{d\mu_l}{dT} = \frac{d\mu_g}{dT}$$

$$\frac{\partial \mu_l}{\partial T} + \frac{\partial \mu_l}{\partial p} \frac{dp}{dT} = \frac{\partial \mu_g}{\partial T} + \frac{\partial \mu_g}{\partial p} \frac{dp}{dT}$$

Из уравнения Гиббса-Дюгема имеем

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{S}{N}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{V}{N},$$

откуда получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{L}{T\Delta V}.$$

Это соотношение известно как уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

4.2 Фазовые переходы второго рода.

4.2.1 Критические индексы.

В окрестности критической точки, т.е. точки фазового перехода второго рода, поведение термодинамических величин описывается степенными законами. Показатели степеней, критические индексы, являются универсальными

числами, характеризующими классы универсальности, большие классы систем, с различной микроскопической динамикой, но одинаковым крупномасштабным поведением. Введем параметр

$$t = \frac{T - T_c}{T_c},$$

характеризующий отклонение температуры системы от критической точки.

Жидкость-Газ.

Теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p \sim |t|^{-\alpha_{\pm}}.$$

Форма кривой сосуществования:

$$\rho_l - \rho_g \sim t^{\beta}$$

Сжимаемость:

$$\kappa_T \sim t^{-\gamma_{\pm}}$$

Уравнение состояния (критическая изотерма $t=0$):

$$\rho - \rho_c \sim |p - p_c|^{1/\delta}$$

Корреляционная длина:

$$\xi \sim t^{-\nu_{\pm}}$$

Корреляционная функция $t = 0$:

$$G(r) \sim r^{d-2+\eta}$$

Магнетик.

Теплоемкость в постоянном магнитном поле:

$$C_H \sim |t|^{-\alpha_{\pm}}.$$

Намагниченность:

$$M \sim t^{\beta}$$

Магнитная восприимчивость:

$$\chi \sim t^{\gamma_{\pm}}$$

Уравнение состояния (критическая изотерма $t=0$):

$$M \sim |H|^{1/\delta}$$

Корреляционная длина:

$$\xi \sim t^{-\nu_{\pm}}$$

Корреляционная функция $t = 0$:

$$G(r) \sim r^{d-2+\eta}$$

4.2.2 Неравенства для критических индексов.

Рашбрук

$$\alpha_- + 2\beta + \gamma_- \geq 2 \quad (5)$$

Гриффитс

$$\begin{aligned} \alpha_- + \beta(1 + \delta) &\geq 2 \\ \gamma_- &\geq \beta(\delta - 1) \end{aligned}$$

Фишер

$$\gamma \leq (2 - \eta)\nu$$

Джозефсон

$$d\nu_{\pm} \geq 2 - \alpha_{\pm}$$

Доказательство неравенства Рашбрука.

$$\begin{aligned} C_M &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = - \frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial^2 T} \\ C_H &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = - \frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial^2 T} + \frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial T \partial M} \frac{\partial M}{\partial T} \\ &= - \frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial^2 T} + \frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial^2 M} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)^2 \\ &= - \frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial^2 T} + \frac{\partial H}{\partial M} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)^2 \end{aligned}$$

откуда получим

$$\chi_T (C_H - C_M) = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2.$$

Т.к. $C_M, \chi_T \geq 0$

$$C_H \geq T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \chi_T,$$

откуда получаем (5).

5 Основы статфизики.

Основы статистической физики были заложены Больцманом и Гиббсом как микроскопическая модель термодинамики. В основе статистической физики лежит понятие статистического ансамбля. Статистические ансамбли вводятся параллельно с соответствующими термодинамическими потенциалами. Пусть Γ – измеримое пространство с референтной мерой μ_0 , которая по существу нужна для пересчета состояний в системе. Для простоты мы в основном будем рассматривать системы с конечным или счетным множесвом

конфигураций. В них μ_0 – это просто счетная мера. Для систем с непрерывным множеством конфигураций (фазовым пространством) необходимо ввести минимальную ячейку фазового пространства. Тогда состояния будут определяться дискретными числами заполнения ячеек. В таких примерах μ_0 будет мерой Лебега в отношении к объему ячейки, а суммирование по состояниям будет заменено интегрированием по μ_0 . Статистический ансамбль это вероятностное распределение (Гиббса) \mathbb{P} на множестве Γ микросостояний (конфигураций) системы. Соответствующие термодинамические величины получаются как средние по заданному распределению.

$$\langle O \rangle = \int_{\Gamma} O(\sigma) d\mathbb{P}(\sigma)$$

Рассмотрим основные статистические ансамбли.

5.0.1 Микроканонический ансамбль.

Пусть задано пространство Γ с мерой и функция Гамильтона $H : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$. Микроканонический ансамбль характеризует систему с фиксированной энергией и другими фиксированными экстенсивными термодинамическими координатами X , такими как объем V , число частиц N и т.д. Рассмотрим множество конфигураций $\Gamma(U, X) = \{C \in \Gamma : H(C) \in [U, U + \Delta U]\}$, где ΔU достаточно мало и играет роль минимальной термодинамически различимой порции энергии. Микроканонический ансамбль – это равномерное относительно референтной меры распределение конфигураций на $\Gamma(U, X)$.

$$\mathbb{P}_{U,X}^{mc}(dC) = \frac{\mu_0(dC)}{\mu_0(\Gamma(U, X))} \mathbb{I}_{\Gamma(U, X)}(C).$$

Энтропия такой системы дается формулой Больцмана

$$S = k_B \ln \mu_0(\Gamma(U, X)),$$

а ее зависимость от переменных U, X определяет всю физику системы. Постоянную Больцмана k_B , которая играет роль коэффициента пропорциональности между единицами температуры и энергии, мы в дальнейшем будем считать равной единице. Микроканонический ансамбль описывает ограниченную замкнутую изолированную систему. Следующие ансамбли вводятся в контексте перехода к бесконечной системе, когда величины из набора $\{U, X\}$ уже не могут быть фиксированы, будучи бесконечными в бесконечной системе. Вместо этого мы переходим к рассмотрению конечной подсистемы бесконечной системы. Таким образом, про подсистему предполагается, что она находится в равновесии с бесконечным резервуаром, той или иной экстенсивной величины. В подсистеме такая величина уже не фиксирована, а считается случайной. Также как в термодинамике, соответствующий резервуар характеризуется величиной сопряженной интенсивной силы. В термодинамическом равновесии подсистема характеризуется таким же значением интенсивной силы, которое в свою очередь фиксирует среднее значение соответствующей случайной экстенсивной величины.

5.0.2 Канонический ансамбль.

Описывает систему в равновесии с термостатом с заданной абсолютной температурой T . Пусть энергия системы задается функцией Гамильтона $H(C)$. Тогда распределение Гиббса имеет вид

$$\mathbb{P}_{T,X}^c(dC) = \frac{\exp(-\beta H(C))}{Z_c(T, X)} \mu_0(dC),$$

где

$$Z^c(T, X) = \int_{\Gamma} \exp(-\beta H(C)) d\mu_0(C),$$

— нормировочный множитель, называющийся статистической суммой (статсуммой), и

$$\beta = 1/T.$$

В отличие от микроканонического ансамбля, в каноническом ансамбле энергия не фиксирована, а является случайной величиной, тогда как остальные координаты X все еще фиксированы. Статсумма содержит полную информацию о термодинамике системы. В частности, внутренняя энергия дается средним

$$U = \langle H \rangle, \quad (6)$$

зависящим от температуры. Таким образом задав температуру, мы фиксировали среднюю энергию. Нетрудно проверить, что величина

$$F = -T \ln Z^c(T, X) = U - TS \quad (7)$$

ни что иное, как свободная энергия Гельмгольца. В обратную сторону, определив свободную энергию через логарифм статсуммы получим

$$U = \frac{\partial \ln Z^c(T, X)}{\partial \beta}.$$

Пользуясь формулами введенными в термодинамике для энтропии установим формулу энтропии

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \sum_{\{C\}} \frac{\beta H(C)}{Z(T, X)} \exp(-\beta H(C)) = -\left\langle \ln \frac{d\mathbb{P}}{d\mu_0} \right\rangle, \quad (8)$$

совпадающую с определением энтропии Гиббса-Шеннона.

Большой канонический ансамбль.

Будем рассматривать теперь систему с со случайным числом частиц в контакте с резервуаром частиц, характеризуемым химическим потенциалом μ . В этой ситуации N -частичная конфигурация живет в произведении одночастичных пространств Γ^N , а энергия N частиц задается N -частичной функцией Гамильтона $H_N : \Gamma^N \rightarrow \mathbb{R}$. Распределение Гиббса в этом случае будет иметь вид

$$d\mathbb{P}_{T,\mu,X}^{gc} = \frac{\exp[-\beta(H_N(C) - \mu N)]}{Z_{gc}(T, \mu, X)} d\mu_0^{\otimes N}.$$

В статсумму теперь входит как суммирование по конфигурациям с фиксированным числом частиц, так и по числу частиц

$$Z^{gc}(T, \mu, X) = \sum_{N \in \mathbb{N}} \int_{\Gamma^N} e^{-\beta(H_N(C) - \mu N)} d\mu_0^{\otimes N}.$$

Определив большой термодинамический потенциал через логарифм большой канонической статсуммы,

$$\Omega = -T \ln Z^{gc}(T, \mu, X), \quad (9)$$

видим, что среднее число частиц в системе фиксируется термодинамическим соотношением

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (10)$$

Точно также можно объявить случайной любую другую экстенсивную величину X_i . При этом в распределение Гиббса нужно добавить множитель $\exp[\beta f_i X_i]$. Соответствующий термодинамический потенциал залается точно также как в формулах (7.9), а средние, определяющие соответствующие термодинамические величины фиксируются соотношениями типа (6,8,10).

5.0.3 Термодинамический предел.

Как мы видим, определение термодинамических потенциалов в рамках статистических ансамблей дает правильные соотношения между средними случайных экстенсивных вличин и сопряженными им интенсивными силами. Чтобы в статфизике установить связь между различными термодинамическими потенциалами необходимо использовать понятие термодинамического предела. Под термодинамическим пределом понимается переход от конечной системы к бесконечной, так, что фиксированные экстенсивные переменные стремятся к бесконечности, тогда как их отношения (т.е. плотности) остаются конечными. Например рассмотрим систему, состоящую из атомов или молекул, такую как сосуд с жидкостью или газом, с числом частиц N и объемом V и внутренней энергией U . В мекроканоничеком ансамбле термодинамический предел соответствует взятию совместного предела $V, N, U \rightarrow \infty$, так что отношения (плотности)

$$U/V = u, N/V = \rho$$

остаются постоянными. При этом типичной ситуации число конфигураций растет экспоненциально, т.е. энтропия Больцмана также линейна

$$S/V \rightarrow s(u, \rho).$$

Рассмотрим теперь канонический ансамбль в термодинамическом пределе и разделим всю шкалу энергии на маленькие отрезки $I_i = [E_i, E_{i+1}]$, $i \in \mathbb{Z}$,

размера $E_{i+1} - E_i = \Delta U$. Тогда

$$\begin{aligned} e^{-\beta F} = Z^c(T, X) &= \int_{\Gamma} \exp(-\beta H(C)) d\mu_0(C) = \sum_{i \in \mathbb{Z}} \int \mathbb{I}_{H(C) \in I_i} e^{-\beta H(C)} d\mu_0 \\ &\simeq \sum_{i \in \mathbb{Z}} \int \mathbb{I}_{H(C) \in I_i} e^{-\beta E_i} d\mu_0 = \sum_{i \in \mathbb{Z}} \mu_0(\Gamma(E_i, X)) e^{-\beta E_i} = \sum_{i \in \mathbb{Z}} e^{k_B S(E_i) - \beta E_i}. \end{aligned}$$

В очень большой системе основной вклад в сумму в правой части дает значение энергии, при котором выражение в экспоненте достигает максимума

$$F(T) \simeq - \sup_E (TS(E) - E).$$

Мы получили выражение, в котором можно узнать термодинамическую формулу для свободной энергии. Чтобы придать смысл знаку приближенного равенства, заметим что в большой системе свободная энергия растет линейно с объемом системы

$$F = Vf + Sf_s + Lf_e + f_c + O(1/L)$$

с поправками, которые имеют смысл вкладов от поверхности, ограничивающей систему, ребер, углов, растущих соответственно как площадь, линейный размер и константа. Тогда для объемной части удельной свободной энергии будем иметь

$$\begin{aligned} f &= \lim_{V \rightarrow \infty} -\frac{T}{V} \ln \left(\sum_E e^{(S(E) - \beta E)} \right) \\ &= \lim_{V \rightarrow \infty} -\frac{T}{V} \ln \left(\sum_e e^{V(s(e) - \beta e) + o(V)} \right) \\ &= - \sup_e (Ts(e) - e), \end{aligned}$$

где под знаком суммы мы перешли к прописным буквам $s(e)$ и e , подразумеваемая удельные теплоемкость и энергию соответственно. Понятие термодинамического предела играет ключевую роль в теории фазовых переходов. Очевидно, что будучи логарифмом конечной суммы экспонент, при положительной температуре свободная энергия конечной системы всегда аналитична по своим переменным. Неаналитичности, соответствующие фазовым переходам, возникают как следствие взятия термпредела.