**Лекция 4 . Микроканонические и канонические средние**

**Цель: дать информацию о микроканонических и канонических ансамлях Гиббса и законе распределения по энергиям Больцмана.**

Для описания макросостояния через множество микросостояний необходимо, как мы уже знаем, найти средние величины, вычисленные по множеству допустимых микросостояний. Это предполагает вероятностный характер описания микросостояний как случайных величин.

В зависимости от внешних условий, в которых находится изучаемая система, в статистической термодинамике применяется вычисление двух видов средних:

а) *микроканонических средних*, вычисляемых при условии, что энергия системы постоянна (изолированная или замкнутая система). При этом все микросостояния являются равноправными, и следует допустить, что они являются равновероятными;

б) *канонических средних*, т.е. средних, вычисленных при условии, что температура системы постоянна (например, система находится в термостате). При этом предполагается, что система находится в состоянии термодинамического равновесия. Для системы, погруженной в термостат, микросостояния уже не будут равновероятными. В этом случае они должны зависеть от энергии.

Существование абсолютно замкнутых систем или систем с абсолютно постоянной температурой является идеализацией, так как в действительности данные системы не существуют. Но идеализация вполне допустима, так как допустимо в механике применение понятия абсолютно твердого тела. Оба метода нахождения средних впервые введены Гиббсом. В своих работах системы, для которых вычисляются микроканонические средние, он называл *микроканоническим ансамблем* (изолированная система) и *каноническим ансамблем* (закрытая система). Оба этих ансамбля Гиббс называл *малыми каноническими ансамблями*. Системы, для которых вычисляются канонические средние, по Гиббсу назывались *большим каноническим ансамблем*.

Под *ансамблем* Гиббс понимал бесконечный набор идентичных систем, находящихся во всех возможных микросостояниях, соответствующих одному макросостоянию. Системы ансамбля являются мысленными копиями одна другой. Они составлены из частиц одинаковой природы и условия взаимодействия систем с окружающей средой одни и те же. Макроскопические параметры одинаковы для всех систем ансамбля. Системы ансамбля отличаются лишь по механическому состоянию в данный момент времени (по фазе). Каждая система ансамбля – это одно микросостояние. ий, совместимых с внешними условиями, в которых нахолится система

В статистической теории доказывается, что для систем с большим числом частиц (~1023) все три типа ансамблей эквивалентны друг другу. Использование любого ансамбля приводит к одним и тем же термодинамическим свойствам, поэтому выбор того или иного ансамбля для описания термодинамической системы диктуется только удобством математической обработки функций распределения.

*Среднее по ансамблю* значение некоторой функции (параметра) *М(р, q)* в момент времени *t* определяется по формуле:

**, (1)

где *ρ (p,q,t)* – *плотность распределения вероятностей* в фазовом пространстве. Её называют также *функцией распределения*. Математически она определяется по формуле:

*ρ (p,q,t) = *, (2)

где *dω (p, q, t)* – вероятность того, что механическое состояние системы в момент времени *t* характеризуется заданными значениями *р* и *q* (причем состояние определено с точностью до объема *dpdq*).

*Смысл функции распределения* состоит в том, что *она определяет статистический вес каждого микросостояния (его долю) в макросостоянии*.

Из этого определения следуют элементарные свойства функции распределения:

1. нормировка

. (3)

1. положительная определенность

*ρ (p, q, t) ≥ 0*. (4)

Существование функции распределения составляет суть *основного постулата статистической термодинамики*: *макроскопическое состояние системы полностью задается некоторой функцией распределения, которая удовлетворяет условиям (3) и (4)*.

В качестве примера функции распределения мы рассмотрим такую функцию для системы с тепловым равновесием, которое характеризуется температурой *Т*, т.е. для канонического ансамбля. Её математический вид

*ρ (p, q) = *, (5)

где *k* = 1,38⋅10-23 Дж/К – постоянная Больцмана; *H(p, q)* – функция Гамильтона. Значение константы в (5) определяется условием нормировки.

Частным случаем канонического распределения (5) является *распределение Максвелла* по скоростям *v*, которое справедливо для газов:

**, (6)

**Закон распределения молекул по энергиям (закон Больцмана)**

Для вывода закона Больцмана представляют, что изучаемая газообразная система состоит из очень большого числа *N* молекул. Она обладает заданной полной (внутренней) энергией *U* и занимает постоянный объем *V*. Таким образом, с термодинамической точки зрения система изолирована (*U = const, V = const*).

В данной системе допускают, что все молекулы химически идентичны, но обладают различными энергиями. В простейшем случае это будет энергия поступательного движения , где *v* – скорость движения молекулы, *m* – её масса.

Распределение молекул по энергиям дается указанием чисел молекул

*N1*, обладающих энергией *Е1*

*N2*, обладающих энергией *Е2*

*N3*, обладающих энергией *Е3* и т.д.

Полная энергия рассматриваемой системы выразится суммой

*U ≡ Eполн + N1E1 + N2Е2 + N3Е3 + … = *. (1)

Постоянно также и полное число молекул

*N = N1 + N2 + N3 + … = * (2)

(однако отдельные числа *Ni* могут изменяться).

Для вычисления термодинамической вероятности состояния, т.е. числа способов его реализации, запишем сначала число способов распределения *N* молекул пo i группам, т.е. энергетическим состояниям:

**.

В каждой i группе молекулы могут размещаться по *gi* уровням. Следовательно, для *N* i молекул число способов размещения по уровням будет равно .

В квантовой статистике он имеет несколько иной вид. В частности, если система имеет дискретные уровни энергии и описывается квантовомеханически, то вместо функции Гамильтона *H(p, q)*, которая использовалась ранее для вывода распределения по скоростям Максвелла, используют оператор Гамильтона ***Н***, а вместо функции распределения – оператор матрицы плотности ***ρ***:

***ρ*** = *const⋅exp*. (13)

Диагональные элементы матрицы плотности дают вероятность того, что система находится в *i*-ом энергетическом состоянии и имеет энергию *Ei*:

*ρi =const⋅exp*. (14)

Значение константы определяется условием нормировки: :

*const = *. (15)

Знаменатель этого выражения называют *суммой по состояниям*. Он имеет ключевое значение для статистической оценки термодинамических свойств системы. Из выражений (14) и (15) можно найти число частиц *Ni*,имеющих энергию *Ei*:

**, (16)

где *N* – общее число частиц. Распределение частиц (16) по уровням энергии называют *распределением молекул по энергиям - законом Больцмана*, а числитель этого распределения - больцмановским фактором (или множителем). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией *Ei*, то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

**, (17)

где *gi* – число уровней с энергией *Ei* или статистический вес (или степень вырождения).

*Ni*, входящее в выражения (16) и (17), называют *заселенностью i*-го энергетического уровня:

*Ni = N0 * , (18)

где *N0* – заселенность нулевого энергетического уровня.

Некоторые энергетические уровни вырождены, т.е. несколько энергетических уровней обладает одной и той же энергией:

*Ni =*, (19)

где *go* и *gi* – степень вырождения (статистический вес) нулевого и *i*-го энергетических уровней соответственно.

Литература

1. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики, Алматы. 2011. 105 с.
2. Оспанова А.К. и др. Теории и проблемы физической химии. Алматы. 2021. С. 198