

Распределение (5) наз. *каноническим распределением Гиббса* или просто канонич. распределением (см. *Гиббса распределение*), а величина Z — статистич. интегралом. В отличие от микроканонич. распределения, в канонич. распределении энергия системы не задана. Состояния системы сосредоточены в тонком слое конечной толщины вокруг энергетич. поверхности, соответствующей ср. значению энергии, что означает возможность обмена энергией с термостатом. В остальном в применении к определ. макроскопич. телу оба распределения приводят по существу к одним и тем же результатам. Различие состоит лишь в том, что при использовании микроканонич. распределения все ср. значения оказываются выраженными через энергию тела, а при использовании канонич. распределения — через темп-ру.

Если тело состоит из двух взаимодействующих частей 1 и 2 с ф-циями Гамильтона H_1 и H_2 , то для всего тела $H = H_1 + H_2$ и, согласно (5), ф-ция распределения тела разбивается на произведение ф-ций распределения для каждой из частей, так что эти части оказываются статистически независимыми. Это требование вместе с теоремой Лиувилля можно положить в основу вывода распределения Гиббса, не обращаясь к микроканонич. распределению.

До сих пор мы говорили о системах, описываемых классич. механикой. В квантовой механике роль ф-ции распределения играет *статистический оператор* (статистич. матрица) $\rho(x, x')$. Ср. значения физ. величин выражаются через него ф-лой, аналогичной ф-ле (2) классич. теории:

$$f = \int [\hat{f}\rho(x, x')]_{x=x'} dx,$$

где \hat{f} — квантовомеханич. оператор величины f , действующий на координаты x . Характерной особенностью квантовой механики является дискретность энергетич. спектра системы конечного объёма. Вероятность того, что подсистема находится в квантовом состоянии с энергией E_n , в термодинамич. равновесии определяется ф-лой, аналогичной (5):

$$w_n = \exp[(F - E_n)/kT], \quad (7)$$

причём условие нормировки $\sum_n w_n = 1$ можно переписать в виде:

$$\exp(-F/kT) = Z = \sum_n \exp(-E_n/kT). \quad (8)$$

Величина Z наз. *статистической суммой* системы; сумма в выражении (8) берётся по всем состояниям системы. В операторном виде ф-лу (8) можно переписать как $Z = \text{Sp} \exp(-\hat{H}/kT)$, где \hat{H} — гамильтониан подсистемы.

Энергетич. спектр макроскопич. тела фактически является очень густым, поэтому целесообразно в ф-ле (8) перейти от суммирования к интегрированию, введя плотность числа состояний $g(E)$, так что $g(E)dE$ есть число состояний в интервале энергий dE , тогда

$$Z = \int_0^\infty g(E) \exp(-E/kT) dE.$$

Статистич. матрица в состоянии равновесия имеет вид:

$$\rho(x, x') = \sum_n w_n \psi_n(x) \psi_n^*(x'),$$

где $\psi_n(x)$ — волновая ф-ция стационарного состояния подсистемы с энергией E_n .

Для системы, с достаточной точностью описываемой классич. механикой, в ф-ле (8) можно перейти от суммирования по состояниям к интегрированию по координатам и импульсам системы. При этом на каждое квантовое состояние приходится в фазовом пространстве «ячейка» объёмом h^{2N} . Иными словами, суммирование по n сводится к интегрированию по $dx dp/h^{2N}$. Следует также учесть, что ввиду тождественности частиц в квантовой механике при их перестановке состояние системы не меняется. Поэтому, если интегрировать по всем x и p , необходимо поделить интеграл на число перестановок из N частиц, т. е. на $N!$. Окончательно классич. предел для статистич. суммы имеет следующий вид:

$$\exp(-F/kT) = Z = (N! h^{2N})^{-1} \int \exp[-H(x, p)/kT] dx dp, \quad (9)$$

отличающийся множителем от чисто классич. выражения (6), что приводит к дополнит. слагаемому в ф-ле для F .

Приведённые ф-лы относятся к случаю, когда число частиц в подсистеме задано. Если выбрать в качестве подсистемы определ. элемент объёма всей системы, через поверхность к-рого частицы могут покидать подсистему и возвращаться в неё, то вероятность нахождения подсистемы в состоянии с энергией E_n и числом частиц N_n определяется *большим каноническим распределением Гиббса*:

$$w_n = \exp[(\Omega - E_n - \mu N_n)/kT],$$

в к-ром имеется дополнит. параметр μ — хим. потенциал, определяющий ср. число частиц в подсистеме, а величина Ω определяется из условия нормировки:

$$\exp(\Omega/kT) = \sum_n \exp[-(E_n - \mu N_n)/kT]. \quad (10)$$

Статистическое истолкование термодинамики. Важнейший результат С. ф. — установление статистич. смысла термодинамич. величин. Это даёт возможность вывести законы *термодинамики* из осн. представлений С. ф. и вычислять термодинамич. величины для конкретных систем. Прежде всего термодинамич. внутр. энергия отождествляется со ср. энергией системы. *Первое начало термодинамики* получает тогда истолкование как выражение закона сохранения энергии при движении составляющих тело частиц.

Далее, пусть гамильтониан \hat{H} системы зависит от нек-рого параметра λ (координаты стенки сосуда, в к-рый заключена система, внеш. поля и т. п.). Тогда производная $\partial \hat{H} / \partial \lambda$ является оператором обобщённой силы, соответствующей этому параметру, а величина $(\partial \hat{H} / \partial \lambda) d\lambda = \sum_n (\partial E_n / \partial \lambda) w_n d\lambda$ равна механич. работе,

совершаемой над системой при изменении этого параметра. Если продифференцировать выражение $\bar{E} = \sum_n E_n w_n$

для ср. энергии \bar{E} системы с учётом ф-лы (7) и условия нормировки и считать λ и T переменными, а величину F — ф-цией этих переменных, то получим тождество:

$$d\bar{E} = (\partial \bar{H} / \partial \lambda) d\lambda - T d(F/kT).$$

Как отмечено выше, первое слагаемое справа равно ср. работе dA , совершаемой над телом, тогда второе слагаемое представляет получаемую телом теплоту. Сравнивая это выражение с соотношением

$$dE = dA + T dS,$$

представляющим собой объединённую запись 1-го и 2-го начал термодинамики (см. *Второе начало термодинамики*) для обратимых процессов, находим, что