УДК 621.324

# ОБЩИЙ ВИД СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ТЕЛА В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКЕ

**А. М. Сарры**

В этой работе найден точный аналитический вид неизвестной функции φ, которая фигурирует в общем виде выражения для свободной энергии классического тела, полученного в статистической физике Ландау–Лифшица.

*Ключевые слова:* свободная энергия тела.

1.В «Статистической физике» Ландау–Лифшица [1] (на стр.111) приводится решение задачи определения *общего* вида свободной энергии тела в *классической* статистике на основе соображений подобия термодинамических функций, если энергия взаимодействия частиц этого тела есть однородная функция $n$-го порядка от их координат. Однако полного решения этой задачи там не получено, так как в этом общем виде для свободной энергии фигурирует неизвестная функция $\varphi(VT^{-3/n}/N)$ от одного аргумента:

$$F \equiv -T\ln Z = -3(\frac{1}{2}+\frac{1}{n})NT\ln T + T\varphi(VT^{-3/n}) =$$
$$= -3(\frac{1}{2}+\frac{1}{n})NT\ln T + NT\varphi(VT^{-3/n}/N), \qquad (1)$$

где число $N$ введено в последнее слагаемое для того, чтобы $F$ обладало должным свойством аддитивности.

В данном кратком сообщении будет предложен *аналитический* путь конкретизации функции φ в формуле (1), и *полное* решение задачи вычисления термодинамических функций классических систем для случая, когда энергия взаимодействия частиц тела есть однородная функция $n$-го порядка от их координат. Для этого предлагается замкнуть точную термодинамическую связь [1]:

$$T(\partial P/\partial T)_V = (\partial E/\partial V)_T + P(V,T) \qquad (2)$$

с помощью теоремы вириала, записанной для классического случая [1]

$$E + (3/n)PV = 3(1/2+1/n)NT. \qquad (3)$$

Из соотношения (3) сразу находятся изотермическая и изохорическая производные

$$(\partial E/\partial V)_T = -(3/n)[P + V(\partial P/\partial V)_T]; \qquad (4)$$
$$(\partial P/\partial T)_V = (nN/V)(1/2+1/n) - (n/3V)(\partial E/\partial T)_V, \qquad (5)$$

нужные для замыкания соотношения (2). Теперь подставляя поочередно эти производные в основное термодинамическое соотношение (2), можно получить отдельные замкнутые безразмерные уравнения для давления и энергии соответственно:

$$(\partial \ln P/\partial \ln t)_V + (3/n)(\partial \ln P/\partial \ln \gamma)_T = (n-3)/n; \qquad (6)$$
$$(\partial \ln E/\partial \ln t)_V + (3/n)(\partial \ln E/\partial \ln \gamma)_T = 1, \qquad (7)$$

где введены безразмерные объемы $\gamma \equiv V/V_0$ и безразмерные температуры $t \equiv T/T_0$.

Уравнения (6)–(7) решены методом характеристик [2]. Так как уравнения заданы в частных производных, то необходимы еще и начальные (краевые) условия типа $P(\gamma,t_0) \equiv f_1(\gamma)$ или $P(\gamma_0,t) \equiv \tilde{f}_1(t)$ и аналогично для энергии $E(\gamma,t_0) \equiv f_2(\gamma)$ или $E(\gamma_0,t) \equiv \tilde{f}_2(t)$ соответственно.

Общий вид *точных* решений уравнений (6) и (7), найденных методом характеристик при использовании соответствующих начальных условий, таков $(\gamma_0 = t_0 = 1)$:

$$P(\gamma,t) = f_1[\gamma t^{-3/n}]t^{(n-3)/n} \text{ при условии } P(\gamma,t_0) \equiv f_1(\gamma); \qquad (8)$$

$$P(\gamma,t) = \tilde{f}_1[\gamma^{-n/3}t]\gamma^{(n-3)/3} \text{ при условии } P(\gamma_0,t) \equiv \tilde{f}_1(t); \qquad (9)$$

$$E(\gamma,t)=f_2[\gamma t^{-3/n}]t \text{ при условии}$$
$$E(\gamma,t_0)\equiv f_2(\gamma) \qquad (10)$$

$$E(\gamma,t)=\tilde{f}_2[\gamma^{-n/3}t]\gamma^{n/3} \text{ при условии}$$
$$E(\gamma_0,t)\equiv \tilde{f}_2(t). \qquad (11)$$

В решениях (8)–(11) начальные кривые просто задаются (академический случай) либо берутся из *опытов*, что лучше для проведения каких-либо конкретных расчетов.

2. Определение неизвестного вида функции φ. Теперь интересно сравнить решение (8) или (10) с выражением (1) из [1] – аргумент у функции $f_1$ из формулы (8) или у $f_2$ из формулы (10) *совпадает* с аргументом функции φ из формулы (1) до ее правки (кстати, решение (10) тоже можно записать в виде $f_1[\gamma t^{-3/n}]t = Nf_1[\gamma t^{-3/n}/N]t$, поскольку и $E$ в отличие от $P$ обладает теми же свойствами, что и $F$), хотя сами все эти функции обязательно разные. Поскольку функции $f_1$ и $f_2$ могут быть определены из опыта (либо просто заданы), то можно попытаться выразить неизвестную функцию φ через эти функции $f_1$ и $f_2$. Для дальнейшего удобно и выражение (1) для $F$ записать в безразмерных переменных γ и $t$, как записаны решения (8)–(11) (тогда, кстати, и под знаком логарифма не будет стоять размерная переменная):

$$F(\gamma,t)==-3(\frac{1}{2}+\frac{1}{n})NT\ln T+NT\varphi(VT^{-3/n}/N)=$$
$$=-3(\frac{1}{2}+\frac{1}{n})Nt\ln t+Nt\varphi(\gamma t^{-3/n}/N). \qquad (1а)$$

Используя выражение (1а) для $F$, выражение (8) для энергии, а также термодинамические соотношения, содержащие свободную энергию, можно получить уравнение для $\varphi(\kappa)$, которое проще получить, используя выражение (8) с функцией $f_1(x)(x\equiv\gamma t^{-3/n})$, к тому же, функция $f_1(\gamma)$ есть изотерма, хорошо известная из опытов, например, для многих металлов. Тогда комбинация формулы для давления через свободную энергию $F$ с давлением $P(\gamma,t)=f_1[x]t^{(n-3)/n}$ по решению (8) сразу приведет к искомому уравнению для неизвестной функции $\varphi(x)$:

$$\varphi(x)=\varphi(x_0)-\int_{x_0}^{x} f_1(x)dx \to \varphi(\kappa)=$$
$$=\varphi(\kappa_0)-\int_{\kappa_0}^{\kappa} f_1(\kappa)d\kappa, \qquad (12)$$

где формула для давления через $F$ приравнена давлению по решению (8), т. е.:

$$P\equiv-(\partial F/\partial\gamma)_t\equiv -t[\partial\varphi(x)/\partial\gamma]_T = f_1(x)t^{(n-3)/n};$$
$$x\equiv\gamma t^{-3/n}.$$

Таким образом, получено точное и полное решение задачи определения общего вида свободной энергии тела в *классической* статистике. Теперь с ее помощью можно получить все остальные термодинамические функции тела в классической статистике [1], например, внутреннюю энергию, энтропию:

$$E(\gamma,t)=F(\gamma,t)-t(\partial F/\partial t)_\gamma = 3Nt[a-(\kappa/n)f_1];$$
$$S=-(\partial F/\partial t)_\gamma; \qquad (13)$$

Далее стоит отметить, что согласно решению (10) должно быть:

$$f_2(\kappa)Nt=3Nt[a-(\kappa/n)f_1]\to f_2(\kappa)=$$
$$=3[a-(\kappa/n)f_1], \qquad (14)$$

т. е. получается простая связь между функциями $f_2$ и $f_1$. Функцию $f_1(\gamma)$ гораздо проще определять из опыта, чем $f_2(\gamma)$. Поэтому определять $f_2(\gamma)$ можно, используя (14).

*Точный* результат (12) совместно с (1), к сожалению, скорее имеет «академическую» ценность, чем прикладную. Но, тем не менее, он дает *полное* решение задачи, поставленной в книге [1].

3. Теперь о том, почему точный результат (12) является скорее «академическим», чем прикладным. Дело в том, что в прикладных задачах однородные потенциалы почти не встречаются, исключая лишь некоторые, например, ньютоновский $(n=-1)$, кулоновский $(n=-1)$, потенциал малых колебаний $(n=2)$. Фактически же используемые (затравочные) потенциалы, например, в твердых телах, призванные хотя бы качественно передать характер истинного потенциала, представляют собой *смесь* однородных потенциалов разного порядка однородности. Простейшими, и потому часто встречающимися в научной литературе, затравочными потенциалами являются *центральные* потенциалы Леннарда-Джонса и Слэтера [3]:

$$U(r)=A/r^{12}-B/r^6, \text{ где } A \text{ и } B>0, \qquad (15)$$

$$U(r)=\exp(c_1 r)-c_2/r^6, \text{ где } c_1<0, c_2>0. \qquad (16)$$

Поэтому сами решения (8)–(11) и (12) мало пригодны для практических целей, поскольку там фигурирует порядок $n$ однородности предполагаемого потенциала (правда, с помощью формул (1) и (12) можно, в принципе, формально точно вычислить свободную энергию и связанные с ней другие термодинамические функции, например, Вселенной, хотя ее довольно трудно считать термодинамической системой, поскольку последние предполагаются однородными системами, для которых возможно вводить такие удельные экстенсивные понятия, как внутренняя энергия, свободная энергия, энтропия. Кстати, именно поэтому трудно внятно говорить и о ее «тепловой смерти»). Теорема же вириала (3) из [1] (см. там стр.112), выведена для самого простого случая однородных потенциалов.

## Список литературы

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
2. Фарлоу С. Уравнения с частными производными. М.: Мир, 1985.
3. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978.

Статья поступила в редакцию 06.11.2015