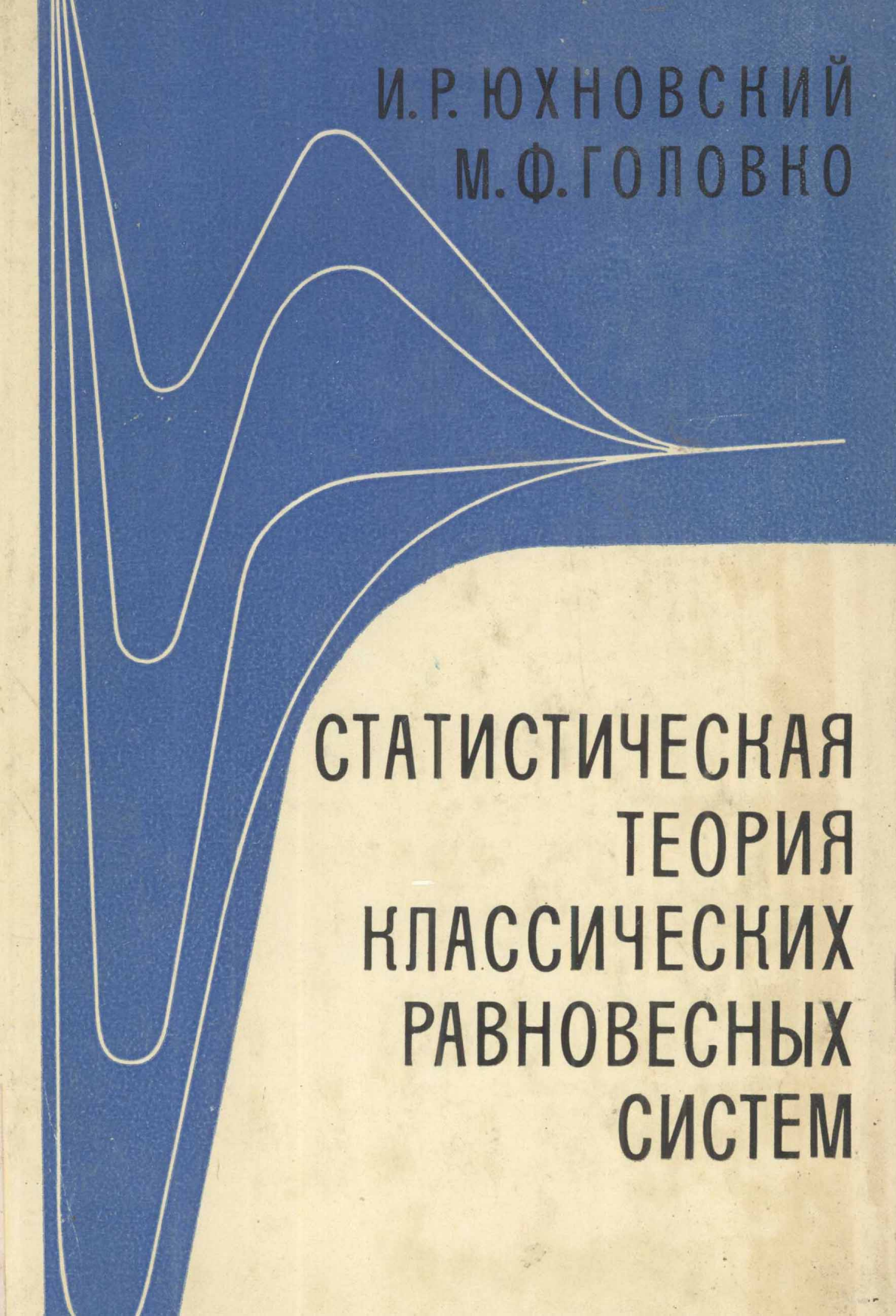


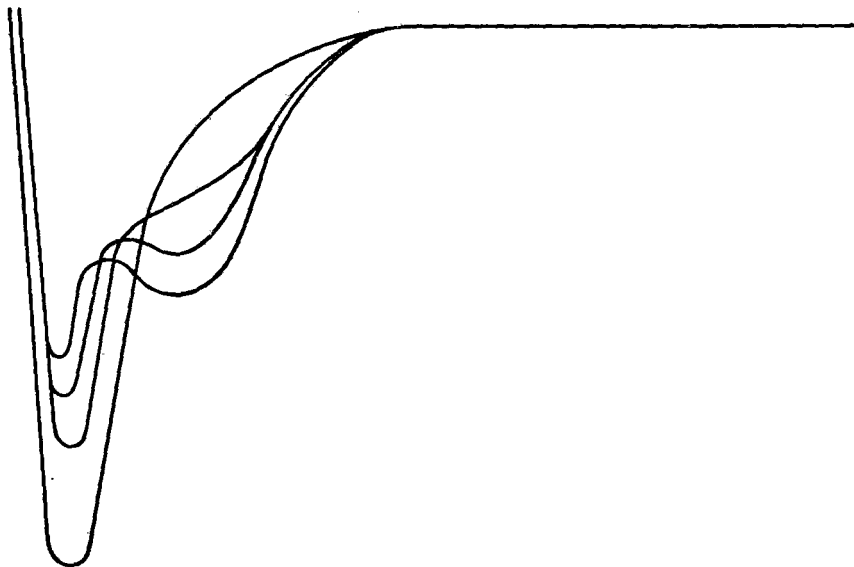


И. Р. ЮХНОВСКИЙ
М. Ф. ГОЛОВКО

СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
КЛАССИЧЕСКИХ
РАВНОВЕСНЫХ
СИСТЕМ

АКАДЕМИЯ НАУК
УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

И.Р. ЮХНОВСКИЙ, М.Ф. ГОЛОВКО



СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КЛАССИЧЕСКИХ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1980

Статистическая теория классических равновесных систем / Юхновский И. Р., Головки М. Ф. — Киев: Наук. думка, 1980. — 372 с.

Монография посвящена систематическому изложению современного состояния статистической теории классических равновесных систем. В основе развиваемого подхода лежит идея о необходимости применения различных средств при описании вкладов коротко- и дальнедействующих взаимодействий. Конкретные системы рассматриваются по мере их усложнения: модели твердых сфер, простые одноатомные системы, простые смеси, одноатомные ионные системы, модель твердых выпуклых тел, базисная модель взаимодействующих силовых центров, простые молекулярные системы, системы с электростатическим взаимодействием, смешанные ионно-молекулярные системы, системы взаимодействующих частиц во внешнем поле, пространственно неоднородные, разделенные поверхностями системы.

Для специалистов, работающих в области статистической физики, физики жидкого состояния, молекулярной физики, физико-химии растворов и молекулярной биологии, а также студентов старших курсов вузов.

Ил. 26. Табл. 13. Список лит.: с. 359—372 (340 назв.).

Ответственный редактор *Л. Ф. Блажиевский*

Рецензенты *Я. С. Подстригач, А. Г. Ситенко*

Редакция физико-математической литературы

ИГОРЬ РАФАИЛОВИЧ ЮХНОВСКИЙ, МИРОСЛАВ ФЕДОРОВИЧ ГОЛОВКО

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КЛАССИЧЕСКИХ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

*Печатается по постановлению ученого совета
Института теоретической физики АН УССР*

Редактор *Б. В. Хитровская*. Редактор-библиограф *А. Т. Чусов*. Оформление художника *Д. Д. Грибова*. Художественный редактор *И. П. Антонюк*. Технический редактор *И. А. Ратнер*. Корректоры *Л. Я. Постолова, Л. М. Тищенко, Л. А. Пекуровская*.

Информ. бланк № 3176

Сдано в набор 23.06.79. Подп. в печ. 08.02.80. БФ 00029. Формат 60×90/16. Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 23,25. Уч.-изд. л. 23,52. Тираж 1500 экз. Заказ. 0-101. Цена 3 руб. 80 коп.

Издательство «Наукова думка». 252601, Киев, ГСП, Репина, 3.

Книжная фабрика «Коммунист» РПО «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, 310012, Харьков-12, ул. Энгельса, 11.

Ю $\frac{20402-018}{M221 (04)-80}$ 190-80. 1704020000

© Издательство «Наукова думка», 1980

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Глава I. Введение в равновесную статистическую теорию	11
§ 1. Основные понятия и соотношения	11
1. Характеристические функции (11). 2. Статистическая сумма классической системы (13). 3. Функции распределения (16).	
§ 2. Межмолекулярные взаимодействия	19
§ 3. Майеровские групповые разложения	26
1. Вирialsные разложения (26). 2. Классификация и суммирование диаграмм (30). 3. Интегральные уравнения (31). 4. Методы машинного эксперимента (34).	
Глава II. Метод коллективных переменных	36
§ 1. Представление коллективных переменных	37
1. Оператор отклонения плотности числа частиц от среднего значения (37). 2. Фурье-представление функций (39). 3. Аналитический функционал (40). 4. Якобиан перехода из (R) - в (p) -пространство (44). 5. Условия ортонормированности $J(pR)$ (48). 6. Физический смысл коллективных переменных (53).	
§ 2. Метод коллективных переменных	54
1. Конфигурационный интеграл системы с дальнедействующим взаимодействием (56). 2. Функции распределения системы с дальнедействующим взаимодействием (65). 3. Свободная энергия с учетом короткодействующих взаимодействий (71). 4. Структура групповых разложений (74). 5. Бинарная функция распределения с учетом короткодействующих взаимодействий (76).	
§ 3. Базисный учет короткодействующих взаимодействий . .	81
1. Якобиан перехода (82). 2. Расчет конфигурационного интеграла (87). 3. Обсуждение полученных результатов (98).	
Глава III. Одноатомные системы	110
§ 1. Система твердых сфер	110
1. Общие свойства. Точные соотношения (111). 2. Одномерная система (114). 3. Метод масштабной частицы (118). 4. Приближение Перкуса—Йевика (125). 5. Полуэмпирическая параметризация выражений для корреляционных функций (133). 6. Фазовый переход в системе твердых сфер (136).	
§ 2. Система с вандерваальсовым взаимодействием	139

1. Выбор базисной системы. Связь с моделью твердых сфер (139). 2. Групповые разложения (145).	
§ 3. Многосортные системы	150
1. Общие соотношения (151). 2. Обобщение метода коллективных переменных (156). 3. Базисный учет короткодействующих взаимодействий (160). 4. Система твердых сфер (166). 5. Учет далекодействующих взаимодействий (176).	
§ 4. Ионные системы	178
1. Основные свойства системы. Диэлектрический формализм (178). 2. Применение метода коллективных переменных (183). 3. Базисный учет короткодействующих взаимодействий (187).	
Глава IV. Молекулярные системы	200
§ 1. Системы с нецентральной взаимодействием	200
1. Основные соотношения для молекулярных систем (200). 2. Системы с нецентральной взаимодействием. Разложение по сферическим функциям (202). 3. Обобщение метода коллективных переменных (208). 4. Базисный учет короткодействующих взаимодействий (212). 5. Экранированный потенциал (215).	
§ 2. Простые молекулярные системы	223
1. Модель твердых выпуклых тел. Применение метода масштабной частицы (223). 2. Применение атом-атомных потенциалов. Базисная модель взаимодействующих силовых центров (232).	
§ 3. Системы с электростатическим взаимодействием	246
1. Применение метода коллективных переменных (247). 2. Экранированные потенциалы при базисном учете короткодействующих взаимодействий (252). 3. Термодинамические и структурные свойства системы (257). 4. Диэлектрические свойства системы (264).	
§ 4. Ионно-молекулярные системы	279
1. Применение метода коллективных переменных (279). 2. Бинарные функции распределения смешанных ионно-дипольных систем. Исследование групповых разложений (286). 3. Эффективные межionные взаимодействия. Применение к описанию растворов электролитов (294). 4. Базисный учет короткодействующих взаимодействий (303).	
Глава V. Пространственно-неоднородные системы	313
§ 1. Система взаимодействующих частиц во внешнем поле	313
1. Общие соотношения (313). 2. Обобщение метода коллективных переменных (319). 3. Применение метода коллективных переменных к описанию системы в большом каноническом ансамбле (325). 4. Применение полученных результатов к описанию распределения микрополей (328).	
§ 2. Поверхностные свойства конденсированных систем	331
1. Поверхность раздела между жидкостью и паром (332). 2. Поверхность раздела между твердым телом и жидкостью или газом (342). 3. Двойной электрический слой (346).	
Список литературы	359

ПРЕДИСЛОВИЕ

Классическая система взаимодействующих частиц — атомов, молекул или ионов — представляет собой микроскопическую модель вещества для всех трех агрегатных состояний: твердого, жидкого и газообразного. Задачей равновесной статистической теории является описание термодинамических, структурных свойств системы по заданным внешним условиям и характеру межчастичного взаимодействия. Последний обычно обладает различной формой на больших и малых расстояниях.

Короткодействующие взаимодействия имеют отталкивательный характер, с расстоянием быстро изменяются и вносят главный вклад в энтропийные и структурные свойства системы.

Дальнодействующие взаимодействия изменяются более плавно и их вклад в основном энергетический. Коротко- и дальнодействующие взаимодействия характеризуются разными параметрами и в приближенных расчетах требуют различных средств для описания.

Хотя идея о различных подходах к описанию коротко- и дальнодействующих взаимодействий была впервые сформулирована более ста лет тому Ван-дер-Ваальсом, только за последнее двадцатилетие в этом направлении достигнуты значительные успехи. Они стали возможными благодаря созданию теории систем с чисто короткодействующим взаимодействием и развитию на ее основе последовательной методики учета дальнодействующих взаимодействий. При этом важным достижением статистической физики явилось построение теории жидкого состояния, долгое время отстававшей от теорий твердого тела и газа.

Однако достигнутые успехи не нашли еще достаточного освещения в монографической литературе. В большинстве изданий, как например в монографиях И. В. Фишера [73], Райса и Грея [280], а также в недавно вышедшей на русском языке книге Крокстона [37], главное внимание уделяется результатам приближенных интегральных уравнений, несомненно, играющих важную роль в современном развитии статистической теории равновесных систем, но не обеспечивающих достаточно надежного описания вклада дальнодействующих взаимодействий. Вышедшие за последние годы сборники [72, 286, 287] обзорных работ¹, хотя и освещают многие важные стороны современного состояния статистической теории

¹ Следует также отметить довольно полный обзор равновесных свойств простых жидкостей, сделанный Баркером и Хендерсоном [126].

классических равновесных систем, все же не содержат последовательного и систематического описания предмета.

В предлагаемой монографии предпринята попытка систематического изложения статистической теории равновесных классических систем на основе упомянутой выше идеи Ван-дер-Ваальса. Изложение материала ведется по возможности математически строго и последовательно с помощью оригинального метода коллективных переменных. При этом для описания системы используется расширенное фазовое пространство, состоящее в простейшем случае для системы одноатомных частиц из их декартовых координат и мод волн колебаний плотности, так называемых коллективных переменных. Короткодействующие взаимодействия выражаются в пространстве декартовых координат, а для описания дальнедействующих используется пространство коллективных переменных. Переход к множеству этих переменных осуществляется с помощью специфической процедуры, развитой в работах [29, 81].

Математический аппарат метода коллективных переменных является рабочим инструментом при рассмотрении широкого круга вопросов статистической теории равновесных систем взаимодействующих частиц и объединяет материал книги в единое целое.

Книга состоит из пяти глав. В первой главе приводятся основные сведения из равновесной термодинамики и статистической физики, необходимые для дальнейшего изложения материала. Кратко излагается теория межмолекулярных взаимодействий, майеровские групповые разложения; обсуждаются методы интегральных уравнений и машинного эксперимента.

Основной является вторая глава, в которой излагается метод коллективных переменных. Подробно рассматривается переход от координатного пространства к представлению коллективных переменных. Для иллюстрации метода рассчитан конфигурационный интеграл односортовой системы, содержащей только дальнедействующее взаимодействие. Учет короткодействующих взаимодействий осуществляется функциональным дифференцированием.

Полученные таким образом результаты обобщают майеровские групповые разложения на системы с сильнодальнедействующим взаимодействием. Вместо исходного дальнедействующего потенциала они содержат экранированный потенциал, который в случае системы с кулоновским взаимодействием совпадает с известным выражением Дебая.

Для описания плотных систем необходимо сначала выделить модельную систему с короткодействующим взаимодействием и «на ее фоне» учитывать дальнедействующие. Такой вариант описания системы в методе коллективных переменных также излагается во второй главе. Переход в пространство коллективных переменных осуществляется с помощью якобиана перехода, найденного в результате усреднения функции перехода по системе с короткодействующим взаимодействием. Полученные таким образом результаты обобщают найденные ранее групповые разложения, но вместо исходного короткодействующего потенциала содержат свободную энергию и функции распределения модельной системы с короткодействующим взаимодействием. Слагаемые этого ряда для свободной энергии соответствуют различным приближениям при учете дальнедействующих взаимодействий. В частности, первое слагаемое соответствует теории Ван-дер-Ваальса, второе — приближению хаотических фаз, третье и последующие слагаемые описывают вклады соответственно двойных, тройных и т. д. корреляций. Все слагаемые, кроме пер-

вого, вместо исходного дальнедействующего потенциала содержат экранированный потенциал.

Для ускорения сходимости групповых разложений используется оптимизационная процедура, предложенная Андерсоном, Чандлером, Вилком [117—122] и основанная на неоднозначности разделения взаимодействий в физически недоступной области малых расстояний. Для экранированного потенциала это приводит к интегральному уравнению типа среднесферического приближения. Обсуждается связь полученных методом коллективных переменных разложений с результатами других методик: боголюбовской теорией разложения по степеням плазменного параметра в случае кулоновских систем, высокотемпературной теорией возмущений, схемой γ -упорядочения, а также результатами диаграммных методик.

В остальных трех главах изложенные результаты применяются для описания различных конкретных систем. Изложение материала ведется по мере усложнения системы. Так, в третьей главе рассматриваются одноатомные системы. Излагается теория системы с наипростейшим короткодействующим взаимодействием — модели твердых сфер. Затем на примере простой системы с потенциалом Ленарда — Джонса обсуждаются проблемы разделения полного потенциала на коротко- и дальнедействующие части, описания модели с реальным отталкиванием и вклад различных слагаемых групповых разложений в термодинамические и структурные свойства.

Полученные результаты обобщаются на многосортные системы и применяются для описания одноатомных ионных систем.

Четвертая глава посвящена описанию многоатомных молекулярных систем. Излагается общая методика описания систем с нецентральной силой взаимодействия. Возникающие здесь проблемы, связанные с учетом ориентационных степеней свободы, решаются разложением ориентационно-зависимых функций в ряд по обобщенным сферическим функциям. Отдельно рассматривается подход, основанный на использовании атом-атомных потенциалов. Для описания молекулярных систем с чисто отталкивательным взаимодействием подробно изучены две модели — модель твердых выпуклых тел и базисная модель взаимодействующих силовых центров. Полученные результаты применяются для описания молекулярных систем с электростатическим взаимодействием и смешанных ионно-молекулярных систем.

В пятой главе рассматриваются пространственно-неоднородные системы. Здесь полученные ранее результаты обобщаются на системы взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем поле, а также применяются для описания поверхностных свойств конденсированных систем.

Предлагаемая монография, безусловно, не является исчерпывающим изложением современного состояния статистической теории равновесных систем. В ней рассматриваются только классические системы, для которых квантовые эффекты не играют существенной роли. Сюда относятся большинство реальных веществ, исключение составляют только гелий и водород при низких температурах. Тем не менее рассматриваемые системы с попарным взаимодействием имеют в основном модельный характер. Поэтому большее внимание уделяется сравнению теоретических результатов с машинным, а не реальным экспериментом. В книге совершенно не затрагиваются проблемы неравновесной теории, мало внимания уделяется вопросам фазовых переходов и критического состояния. Излагаемый ма-

тернал в основном относится только к жидкому и газообразному состояниям вещества.

В каждой главе принята двойная нумерация формул, где первая цифра обозначает параграф данной главы. При ссылках на формулы других глав используется тройная нумерация. При этом первая римская цифра указывает номер главы.

Создание изложенного в книге метода коллективных переменных сопровождалось коллективным сотрудничеством. На важность работы Д. Н. Зубарева [29] обратил внимание О. С. Парасюк, идею о том, как наряду с рассмотрением далекодействующих взаимодействий учесть влияние короткодействующих сил с помощью функционального дифференцирования, предложил Н. Н. Боголюбов.

ВВЕДЕНИЕ В РАВНОВЕСНУЮ СТАТИСТИЧЕСКУЮ ТЕОРИЮ

В этой главе приводятся основные понятия и соотношения равновесной термодинамики и статистической физики. Кратко излагается теория межмолекулярных взаимодействий, дан обзор майеровских групповых разложений.

§ 1. Основные понятия и соотношения

1. Характеристические функции. Описание равновесных процессов в рамках термодинамики сводится к заданию внутренних параметров системы как однозначных функций определенного числа ее внешних параметров. В случае простых однокомпонентных систем внешними параметрами являются две переменные: одна экстенсивная — объем V или давление P , другая интенсивная — температура T или энтропия S . Протекание равновесных процессов для этих систем подчиняется основному уравнению второго закона термодинамики

$$dE = TdS - PdV, \quad (1.1)$$

где переменные S, V — внешние, а E, T, P — внутренние параметры системы. Для полного описания системы необходимо знать все внутренние параметры как функции внешних параметров. Поэтому, кроме (1.1), нужно задать еще два уравнения. Поскольку внутренняя энергия E согласно первому закону термодинамики однозначно определяет состояние системы, то dE — полный дифференциал. Тогда из (1.1) следуют недостающие два уравнения:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S, \quad (1.2)$$

необходимые для определения всех трех внутренних параметров E, T и P , описывающих равновесные процессы, возникающие в простой системе при произвольном изменении S и V . Величину E называют характеристической функцией для переменных S и V . Она описывает работу $-dE = PdV$, выполняемую системой при адиабатическом процессе $TdS = 0$.

В общем характеристической является функция, которая вместе со своими производными полностью характеризует состояние и

процессы в равновесной системе. Для каждого полного набора независимых переменных имеется своя характеристическая функция. В частности, для рассматриваемой выше системы с двумя степенями свободы существуют четыре характеристические функции. Формально все они получаются из основного уравнения (1.1) путем преобразования Лежандра. Добавляя к обеим сторонам (1.1) дифференциал $d(PV)$, получаем энтальпию $H = H(S, P)$:

$$H = E + PV, \quad dH = TdS + VdP, \quad (1.3)$$

описывающую скрытую теплоту процессов TdS при изобарическом процессе $VdP = 0$.

Вычитая от обеих сторон (1.1) дифференциал $d(TS)$, находим свободную энергию $F(T, V) = E - TS$,

$$dF = -SdT - PdV, \quad (1.4)$$

F равна максимальному количеству энергии, которую система может истратить на выполнение работы в изотермическом процессе $dT = 0$, свободно восполнив ее притоком тепла из теплового резервуара, не изменяя при этом своего качества. Наконец, вычитая из обеих сторон (1.1) дифференциал $d(PV)$, находим термодинамический потенциал

$$\Phi(P, T) = E - TS + PV = F + PV, \quad d\Phi = -SdT + VdP, \quad (1.5)$$

описывающий изотермически-изобарические процессы.

Для систем, имеющих больше двух степеней свободы, характеристические функции зависят и от других внешних параметров. Так, в случае многокомпонентной системы, содержащей M сортов частиц по N_a частиц каждого сорта $\left(\sum_{a=1}^M N_a = N\right)$, дифференциалы всех характеристических функций содержат дополнительное слагаемое $\sum_{a=1}^M \mu_a dN_a$, где μ_a — химический потенциал частицы сорта a .

Использование характеристических функций является основой термодинамического описания равновесных систем. Зная при заданном полном наборе независимых переменных нужную характеристическую функцию, можно определить все макроскопические характеристики системы и протекающие в ней термодинамические процессы. Особое место среди характеристических функций занимает свободная энергия. Она выражается непосредственно через статистическую сумму $Z(T, V)$, поэтому является исходной функцией для построения статистической теории равновесных систем

$$F = -kT \ln Z(T, V), \quad (1.6)$$

где k — постоянная Больцмана.

Зная свободную энергию, можно согласно (1.4) определить энтропию

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (1.7)$$

уравнение состояния

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (1.8)$$

и химические потенциалы

$$\mu_a = \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{T, V, N_b}, \quad (1.9)$$

Из этих формул простым дифференцированием и интегрированием можно получить все другие термодинамические функции системы.

2. Статистическая сумма классической системы. Статистическая сумма в общем случае определяется как след статистического оператора $\exp(-\beta H_N)$ по собственным числам полного квантового набора

$$Z = \text{Sp} \exp(-\beta H_N), \quad (1.10)$$

где $\beta^{-1} = kT$; H_N — полный гамильтониан системы N взаимодействующих частиц. Такими частицами могут быть электроны и ядра, из которых образуются атомы, молекулы, ионы. Поэтому операция следа в (1.10) обозначает суммирование по всем возможным состояниям всех ядер и электронов. Но так как атомные ядра во много раз тяжелее электронов, описание электронных и ядерных движений происходит по-разному. Движение электронов подчиняется квантовым законам и приводит к образованию атомов, молекул или ионов. Выполняя в (1.10) под знаком следа суммирование по всем состояниям только электронов, приходим к новому статистическому оператору

$$\exp(-\beta \tilde{H}_N) = \text{Sp}_e(\exp(-\beta H_N)) \quad (1.11)$$

с эффективным гамильтонианом $\tilde{H}_N$, зависящим от ядерных координат, а также температуры и плотности. В действительности $\tilde{H}_N$ является оператором локальной свободной энергии ядер.

Движение ядер характеризует движения молекул и является квазиклассическим. Число степеней свободы отдельной молекулы сорта a равно $3X_a$, где X_a — число ядер в молекуле. Из степеней свободы первые три описывают поступательное движение центра масс молекулы. Другие три для нелинейных и две для линейных молекул являются вращательными степенями свободы. Оставшиеся степени свободы внутренние и обычно классифицируются как колебательные и внутренние вращательные. Все степени свободы, кроме колебательных, для большинства веществ при не очень низких температурах описываются методами классической механики. Колебательные движения следует рассматривать квантовомеханически. Однако в широкой области температур (кроме

температур, при которых возможна термическая диссоциация молекул) колебания можно не учитывать, считая колебательные степени свободы как бы «замороженными». Поэтому в дальнейшем будем считать $\tilde{H}_N$ классической функцией, зависящей от импульсов и координат. $\tilde{H}_N$ состоит из кинетической энергии индивидуальных движений, обозначаемой через K_N , и потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий — U_N :

$$\tilde{H}_N = K_N + U_N, \quad (1.12)$$

где U_N зависит от координат центра масс молекул и относительных ядерных координат, а K_N — от сопряженных им импульсов. Статистическая сумма классической системы N частиц, состоящей из M сортов по N_a частиц каждого сорта, имеет вид

$$Z_N = \frac{1}{\prod_a N_a!} \frac{1}{\prod_a h^{q_a N_a}} \int \exp(-\beta \tilde{H}_N) (dp) (d\Gamma), \quad (1.13)$$

где

$$(dp) = \prod_{a=1}^M \prod_{i=1}^{N_a} dp_i; \quad (d\Gamma) = \prod_{a=1}^M \prod_{i=1}^{N_a} d\Gamma_i; \quad d\Gamma_i = d\mathbf{R}_i d\Xi_i^a.$$

Здесь $d\mathbf{R}_i$ — элемент объема; $d\Xi_i^a$ — элемент конфигурационного пространства ориентационных и внутренних степеней свободы i -й молекулы сорта a ; dp_i — элемент фазового пространства совокупности всех импульсов, канонически сопряженных переменным Γ_i ; q_a — число степеней свободы молекулы сорта a ; h — постоянная

Планка; $\sum_{a=1}^M N_a = N$.

Интегралы в (1.13) по импульсам и координатам разделяются, и выражение для статистической суммы может быть переписано в виде произведения

$$Z_N = Z_N^{(id)} Q_N, \quad (1.14)$$

где

$$Z_N^{(id)} = \frac{V^N \prod_a \Xi_a^{N_a}}{\prod_a N_a! h^{q_a N_a}} \int \exp(-\beta K_N) (dp) \quad (1.15)$$

— статистическая сумма идеальной системы, которая соответствует реальной системе при отсутствии в ней взаимодействия; $\Xi_a = \int d\Xi_i^a$,

$$Q_N = \frac{1}{V^N \prod_a \Xi_a^{N_a}} \int \exp(-\beta U_N) (d\Gamma) \quad (1.16)$$

— так называемый конфигурационный интеграл. Его величина определяется характером сил межмолекулярного взаимодействия

в системе. В частности, для системы невзаимодействующих частиц $U_N = 0$ и $Q_N = 1$.

Интегрирование по импульсам в (1.15) почти всегда выполняется аналитически. Так, для системы одноатомных молекул

$$K_N = \sum_{a,i} \frac{p_i^2}{2m_a}, \quad Z_N^{(id)} = \frac{V^N}{\prod_a N_a! h^{3N}} \prod_{a=1}^M \left[\int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2}{2m_a kT}\right) 4\pi p^2 dp \right]^{N_a} =$$

$$= \frac{V^N}{\prod_a N_a! \lambda_a^{3N_a}}, \quad (1.17)$$

где m_a — масса молекулы сорта a ; $\lambda_a = h (2\pi m_a kT)^{-1/2}$ — длина тепловой волны де Бройля.

Расчет конфигурационного интеграла (1.16) представляет собой более сложную задачу. Потенциальная энергия U_N в общем является суммой бесконечного числа слагаемых

$$U_N = \sum_{a,i} u_a(\Gamma_i) + \sum_{\substack{a,b \\ i < j}} u_{ab}(\Gamma_i, \Gamma_j) + \sum_{\substack{a,b,c \\ i < j < l}} u_{abc}(\Gamma_i, \Gamma_j, \Gamma_l) + \dots \quad (1.18)$$

Первое из них описывает энергию системы во внешнем поле, второе — энергию парных взаимодействий, третье — энергию тройных взаимодействий и т. д. Даже в случае системы одноатомных частиц, между которыми можно ограничиться парным взаимодействием

$$U_N = \sum_{a,b} \sum_{i < j} u_{ab}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (1.19)$$

потенциальная энергия U_N существенно зависит от координат всех взаимодействующих частиц, вследствие чего Q_N не распадается на произведение интегралов по координатам отдельных молекул.

Внешними параметрами Z_N в (1.13) являются температура T , объем системы V и плотности частиц N_a/V , N_b/V , ... Между тем эксперименту наиболее часто соответствуют изобаро-изотермические условия протекания термодинамических процессов. Эти процессы, как вытекает из (1.5), описываются термодинамическим потенциалом $\Phi(P, T)$, которому соответствует изобаро-изотермическая статистическая сумма $Z_N(P, T)$, так что

$$\Phi(P, T) = -kT \ln Z_N(P, T). \quad (1.20)$$

При этом $Z_N(P, T)$ связана с $Z_N(V, T)$ интегральным преобразованием Лапласа

$$Z_N(P, T) = \int_0^\infty Z_N(V, T) e^{-\beta PV} dV. \quad (1.21)$$

Статистическая сумма, определенная согласно (1.10), (1.13) и (1.21), соответствует каноническому ансамблю Гиббса и описывает системы с фиксированным числом частиц. Описание термодинамически открытых систем ведется в большом каноническом

ансамбле, исходной функцией в котором является большая статистическая сумма, имеющая в случае однокомпонентных систем вид

$$\Xi(z, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V), \quad (1.22)$$

где $z = e^{\beta\mu}$ — абсолютная активность; μ — химический потенциал; $Z_N(T, V)$ — статистическая сумма системы N частиц, определенная согласно (1.10).

Расчет статистической суммы — одна из центральных проблем статистической теории равновесных систем взаимодействующих частиц. Зная Z_N как функцию T , U и плотностей частиц всех сортов, по формуле (1.6) находим свободную энергию, затем на основании (1.7) — (1.9) определяем все термодинамические свойства системы. Исходя из выражения (1.22) для большой статистической суммы можно найти среднее число частиц

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N \geq 0} N z^N Z_N(T, V)}{\sum_{N \geq 0} z^N Z_N(T, V)} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, T, V). \quad (1.23)$$

Логарифм большой статистической суммы приводит к уравнению состояния

$$\frac{PV}{kT} = \ln \Xi(z, T, V). \quad (1.24)$$

Исключая из последних двух уравнений активность z , уравнение состояния можно выразить в переменных $\langle N \rangle$, T , V . Полученное таким образом уравнение состояния, конечно, совпадает с (1.8), найденным из статистической суммы $Z_N(T, V)$.

3. Функции распределения. Полную информацию о термодинамическом состоянии системы можно также получить из функций распределения, введенных в статистическую физику благодаря работам Н. Н. Боголюбова, Борна, Грина, Кирвуда, Ивона [2, 3]. Для простоты изложения ограничимся рассмотрением односортовой системы частиц, обладающих только трансляционными степенями свободы. Исходным выражением для введения функций распределения является N -частичная функция распределения Гиббса

$$F_N = \frac{1}{Q_N} \exp(-\beta U_N) \quad (1.25)$$

где $Q_N = \frac{1}{V^N} \int \exp(-\beta U_N) (d\Gamma)$ — конфигурационный интеграл системы; $(d\Gamma) = \prod_{i=1}^N d\mathbf{R}_i$.

Интегрирование выражения (1.25) по координатам $N - n$ частиц приводит к определению n -частичной функции распределения

$$\frac{F_n}{V^n} = \frac{1}{V^N Q_N} \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{R}_{n+1} \dots d\mathbf{R}_N, \quad (1.26)$$