§ 94. Выражение термодинамических функций через сумму по состояниям системы

Подставив в основное выражение для энергии Гельмгольца (свободной энергии) (92.5) статистическую сумму Z из (92.3), получим

$$A = -kT \ln Z = -kT \ln \sum_i e^{-E_i/kT}. \tag{94.1}$$

Соотношение (94.1) позволяет с помощью известных термодинамических соотношений получить общие формулы для вычисления по сумме состояний Z всех остальных термодинамических функций. Так, для давления имеем (см. § 69)

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \tag{94.2}$$

Подставляя в соотношение (94.2) значение A из (94.1), получаем

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \tag{94.3}$$

Умножая правую и левую части равенства (94.3) на V, получаем уравнение состояния системы в виде

$$PV = kTV\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \tag{94.4}$$

которое можно записать и так:

$$PV = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T. \tag{94.5}$$

Для энергии Гиббса $G = A + PV = H - TS$ на основании (94.1) и (94.5) имеем

$$G = -kT \ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T. \tag{94.6}$$

Дифференцируя (94.1) по температуре и используя известное соотношение (см. § 69)

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \tag{94.7}$$

рассчитаем энтропию:

$$S = k\left[\ln Z + T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{94.8}$$

Перейдем к внутренней энергии:

$$U = A + TS. \tag{94.9}$$

Подстановка A из (94.1) и S из (94.8) в формулу (94.9) дает

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V. \tag{94.10}$$