

Дудик М.В.

ТЕРМОДИНАМІКА І СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

Навчальний посібник

для студентів вищих навчальних закладів
фізико-математичних спеціальностей

Умань 2015

УДК 536.7 (075.8)

ББК 22.317я73

T35

Рецензенти:

Краснобокий Ю.М., кандидат фізико-математичних наук, доцент

Дякон В.М., кандидат фізико-математичних наук, доцент

*Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-математичного факультету
Уманського державного педагогічного університету імені Павла Тичини
(протокол № 5 від 18.12.2014 р.)*

Укладач: Дудик М.В.

T35 Термодинаміка і статистична фізика (курс лекцій): навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів фізико-математичних спеціальностей. – Умань: ПП «Жовтий», 2015. – 132 с.

© Дудик М.В.

© СПД Жовтий, 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
Пояснювальна записка.....	6
Структура навчальної дисципліни.....	6
Теми індивідуального навчального дослідження	6
Методи і критерії оцінювання	7
Розподіл балів, які отримують студенти.....	8
Шкала оцінювання: національна та ЄКТС	8
Рекомендована література	9
МОДУЛЬ 1. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ	10
§1. Термодинамічний і статистичний опис речовини	10
§2. Стан термодинамічної рівноваги. Рівняння стану.....	10
§3. Діаграма станів	11
§4. Закони термодинаміки	13
§5. Робота і тиск у термодинаміці	14
§6. Температура	16
§7. Теплоємність.....	18
§8. Тиск як зовнішній параметр. Ентальпія.....	19
§9. Вільна енергія системи	20
§10. Основне рівняння термодинаміки оборотних процесів	22
§11. Другий закон термодинаміки для необоротних процесів.....	23
§12. Термодинамічні потенціали	24
§13. Системи зі змінним числом частинок	26
§14. Залежність термодинамічних функцій від числа частинок	27
§15. Кругові процеси.....	28
§16. Цикл Карно. ККД довільного циклу	29
§17. Принцип Нернста	30
МОДУЛЬ 2. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ.....	32
§18. Макроскопічні і мікроскопічні стани.....	32
§19. Статистичні ансамблі і функція розподілу.....	33
§20. Мікроканонічний розподіл Гіббса.....	35
§21. Канонічний розподіл Гіббса.....	36
§22. Статистична температура	37
§23. Статистичний зміст термодинамічних функцій.....	39
§24. Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки	41
§25. Ентропія і ймовірність. Принцип Больцмана.....	41
§26. Зростання ентропії в процесі еволюції	44
§27. Ентропія і інформація	46
§28. “Демон” Максвелла.....	48
§29. Проблема теплової смерті Всесвіту	49
§30. Загальна постановка задачі про флуктуації.....	50
§31. Ймовірність флуктуацій	51
§32. Флуктуації основних термодинамічних величин	52
§33. Вплив флуктуацій на чутливість приладів	54
§34. Термодинаміка випромінювання. «Ультрафіолетова катастрофа»	56
§35. Канонічний розподіл Гіббса у квантовій статистичній фізиці.....	58
§36. Статистичне обґрунтування теореми Нернста.....	59

§37. Від'ємні температури.....	60
§38. Великий канонічний розподіл Гіббса	62
§39. Особливості розподілу тотожних частинок	63
§40. Розподіли Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна.....	64
§41. Формула Планка для випромінювання абсолютно чорного тіла	66
МОДУЛЬ 3. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ГАЗОВОГО СТАНУ	68
§42. Ідеальний газ як найпростіша статистична система.....	68
§43. Розподіл Максвела молекул за швидкостями	69
§44. Ідеальний газ у зовнішньому полі. Розподіл Максвела-Больцмана	71
§45. Теорема про рівномірний розподіл кінетичної енергії по ступеням вільності	73
§46. Класична теорія теплоємності ідеального газу	74
§47. Квантова теорія теплоємностей двохатомних газів	75
§48. Статистична термодинаміка ідеального газу	78
§49. Неідеальні гази	79
§50. Процес Джоуля-Томсона.....	81
§51. Умова хімічної рівноваги	84
§52. Закон діючих мас.....	85
§53. Кінетичне рівняння Больцмана.....	86
§54. Кінетичні явища в газах.....	88
МОДУЛЬ 4. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНОГО СТАНУ	91
§55. Властивості рідин.....	91
§56. Статистична теорія рідкого стану	92
§57. Віріальний ряд. Рівняння Ван-дер-Ваальса	95
§58. Умови рівноваги фаз.....	96
§59. Фазові переходи I-го роду. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса	97
§60. Фазові переходи II-го роду. Критична точка	98
§61. Теорія фазових переходів Ван-дер-Ваальса	100
§62. Поверхневий натяг	101
§63. Поверхневий тиск.....	103
§64. Рівновага трьох фаз.....	105
§65. Властивості рідкого <i>He II</i> . Надплинність	106
§66. Бозе-Ейнштейнівська конденсація	108
§67. Двохрідинна модель <i>He II</i>	109
§68. Мікроскопічна теорія <i>He II</i>	110
§69. Властивості твердих тіл. Кристалічна гратка.....	113
§70. Тепловий рух атомів у кристалі.....	115
§71. Класична теорія теплоємності кристалу	117
§72. Модель Дебая.....	118
§73. Теплове розширення кристалу.....	119
ПИТАННЯ МОДУЛЬНОГО КОНТРОЛЮ	121
ПИТАННЯ ДО ЕКЗАМЕНУ З ТЕРМОДИНАМІКИ І СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ	128

ПЕРЕДМОВА

Розділ „Термодинаміка і статистична фізика” є складовою частиною курсу теоретичної фізики, який основою всього природознавства і відіграє в педагогічному вузі визначальну роль у завершенні підготовки майбутнього вчителя фізики, формуванні у нього в процесі навчання цілісних уявлень про сучасну фізичну картину світу. Термодинаміка і статистична фізика займаються вивченням фізичних процесів, що відбуваються в макроскопічних тілах.

Для засвоєння курсу термодинаміки і статистичної фізики студенти повинні мати достатні знання із загальної фізики, вищої математики, теорії ймовірностей та квантової механіки.

Даний посібник призначений для самостійної роботи студентів фізико-математичних спеціальностей педагогічних університетів. Посібник розроблено відповідно до вимог кредитно-модульної системи навчання і базується на багаторічному досвіді викладання дисципліни „Термодинаміка і статистична фізика” на фізико-математичному факультеті Уманського державного педагогічного університету. Він складений відповідно до діючого державного стандарту напряму підготовки 6.040203 Фізика* і узгоджений з навчальною програмою курсу теоретичної фізики.

Посібник містить загальну інформацію про зміст курсу термодинаміки і статистичної фізики, вимоги до знань і вмінь, які мають набути студенти по завершенню вивчення курсу, відомості про структуру залікового кредиту, теми навчально-дослідних завдань тощо.

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

Мета та завдання навчальної дисципліни

Основна мета вивчення дисципліни полягає в тому, щоб познайомити студентів з методами термодинаміки і статистичної фізики, навчити методам розв'язування конкретних задач.

По завершенню вивчення термодинаміки і статистичної фізики студенти повинні:

знати: основні поняття і закони термодинаміки і статистичної механіки;

вміти: обчислювати термодинамічні характеристики системи у стані термодинамічної рівноваги; визначати к.к.д. теплової машин, що працює за циклом Карно при заданому рівнянні стану робочої речовини; визначати ймовірність знаходження швидкості і кінетичної енергії частинки у заданому інтервалі; визначати флуктуації термодинамічних величин для квантового і класичного ідеальних газів.

СТРУКТУРА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Модуль 1. Основи термодинаміки

Модуль 2. Основні принципи статистичної фізики. Флуктуації

Модуль 3. Статистична фізика газового стану

Модуль 4. Статистична теорія конденсованого стану

ІНДИВІДУАЛЬНЕ НАВЧАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Теми ІНД:

1. Теорема Ліувілля про збереження фазового об'єму
2. Рівняння руху статистичного ансамблю
3. Вільна енергія ідеального газу. Парадокс Гіббса
4. Рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка
5. Дослідження деяких розв'язків рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка
6. Формула Найквіста
7. Ентропія та інформація
8. Межі застосування класичної термодинаміки
9. Статистичний зміст від'ємних температур
10. Напрямок часу, причинність і друге начало термодинаміки
11. Метод Боголюбова в теорії реальних газів
12. Термодинаміка речовини, що перебуває в електричному або магнітному полі
13. Застосування термодинаміки до роботи гальванічних елементів
14. Статистична теорія розчинів
15. Теорія молекулярного розсіяння світла
16. Явище дифузії
17. Явище теплопровідності
18. Умови фазової і хімічної рівноваги в квантовій статистиці
19. Теорія теплоємності газу багатоатомних молекул з осевою симетрією
20. Термодинамічні властивості сильно виродженого газу ферміонів
21. Теорія бозе-ейнштейнівської конденсації

22. Статистична теорія орто- і параводню і дейтерію
23. Теорія рівноваги кристалу з насиченим паром
24. Вклад коливальних станів молекул у теплоємність газу
25. Вклад обертальних станів молекул у теплоємність газу
26. Взаємодія між молекулами в неідеальних газах
27. Адсорбція газів
28. Електронний газ в металі при абсолютній нулю
29. Електронний газ в металі при низьких температурах
30. Методи охолодження газу
31. Термодинаміка стержнів
32. Термодинаміка магнетиків
33. Термодинаміка діелектриків
34. Термодинаміка випромінювання
35. Термодинаміка води
36. Магнітострикція і п'єзомагнітний ефект
37. Термодинаміка надпровідників
38. Теплова іонізація газів
39. Теплова дисоціація молекул
40. Парамагнітний газ в магнітному полі

МЕТОДИ ОЦІНЮВАННЯ: поточне оцінювання розв'язування задач на практичному занятті; модульний тестовий контроль; оцінка за ІНД (реферат); оцінка за індивідуальні домашні завдання, підсумковий контроль.

КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ

Модульний контроль (МК) здійснюється у вигляді аудиторних письмових робіт з кожного модулю, кожна з яких передбачає відповіді на 10 коротких теоретичних питань. Вірна відповідь на питання оцінюється у 1 бал, неточна або неповна відповідь – 0,5 бала, невірна відповідь – 0 балів.

Оцінка за кожну роботу дорівнює сумі набраних балів.

Індивідуальне навчально-дослідне завдання (ІНДЗ) полягає у домашньому розв'язанні задач з термодинаміки і статистичної фізики по варіантам та виконанні індивідуального навчального дослідження. Кожна задача оцінюється за 2-бальною системою:

2 б. – вірний розв'язок з поясненням, точними ілюстраціями, без похибок;

1,5 б. – вірний розв'язок, у якому допущені несуттєві похибки;

1 б. – вірний в цілому розв'язок, який містить грубі похибки;

0,5 б. – розв'язок невірний, але містить вірні вихідні рівняння до розв'язання.

0 б. – розв'язок невірний або відсутній.

Індивідуальне навчальне дослідження виконується за запропонованими нижче темами і стосується питань термодинаміки і статистичної фізики, які не ввійшли до лекційного курсу дисципліни. Результати дослідження подаються студентом у формі реферату і оцінюється за 10-бальною шкалою, яка враховує науковість, повноту розкриття теми, наявність посилань на

першоджерела, у тому в числі в тексті, логічність і послідовність викладення матеріалу, наявність вступу і висновків, грамотність, якість оформлення.

Оцінка з ІНДЗ складається з суми балів, набраних за кожну задачу та за індивідуальне навчальне дослідження.

Підсумковий контроль проводиться у формі усного екзамену по білетам.

РОЗПОДІЛ БАЛІВ, ЯКІ ОТРИМУЮТЬ СТУДЕНТИ

Модульний контроль				ІНДЗ	Підсумк. контроль	Сума балів
Модуль 1	Модуль 2	Модуль 3	Модуль 4			
10	10	10	10	40	20	100

ШКАЛА ОЦІНЮВАННЯ: НАЦІОНАЛЬНА ТА ЄКТС

Сума балів за всі види навчальної діяльності	Оцінка за національною шкалою	
	для екзамену, курсового проекту (роботи), практики	для заліку
90-100	відмінно	зараховано
82-89	добре	
75-81		
69-74	задовільно	
60-68		
35-59	незадовільно з можливістю повторного складання	не зараховано з можливістю повторного складання
1-34	незадовільно з обов'язковим повторним вивченням дисципліни	не зараховано з обов'язковим повторним вивченням дисципліни

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. – Издание 3-е, дополненное. – М.: Наука, 1976. – 584 с. – («Теоретическая физика», том V).
2. Гречко Л.Г., Сугаков В.И., Томасевич О.Ф., Федорченко А.М. Сборник задач по теоретической физике. М.: Высшая школа, 1984. – 319 с.
3. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Т.1. М.: Наука, 1969. – 912 с.
4. Федорченко А.М. Вступ до курсу статистичної фізики та термодинаміки.-Київ: Вища школа, 1973.– 188 с.
5. Яцишин В. П. Збірник задач з теоретичної фізики. Термодинаміка і статистична фізика [Текст] : навч. посібник для студ. вищ. навч. закладів, що вивч. дисципліну "Теоретична фізика" / В. П. Яцишин, З. В. Поліщук ; Інститут змісту і методів навчання, Дрогобицький держ. педагогічний ін-т ім. І.Франка. - К. : [б.в.], 1996. - 86 с. – ISBN 5-7763-9608-5
6. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. Издание второе, переработанное. – М. Наука: 1976. – 480 с.
7. Киттель Чарльз. Статистическая термодинамика.– М.: Наука, 1977.– 336 с.
8. Василевский А.С., Мултановский В.В. Статистическая физика и термодинамика. – М.: Просвещение, 1985. – 256 с.
9. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 608 с.
- 10.Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: «НАУКА», 1983. – 416 с.
- 11.Радужкевич Л.В. Курс статистической физики. Издание второе. – М.: Просвещение, 1966. – 420 с.
- 12.Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика. Статистическая физика. Учебное пособие. 2-е изд., испр. и доп., Новосибирск, Изд-во Новосибирского Университета, 2000. – 608 с. – ISBN 5-7615-0383-2.
- 13.Голпыго К.Б. Термодинамика и статистическая физика. Учебное пособие. — Киев: Изд-во Киевского унив-та, 1966 – 364 с.: ил. – 536, Т54.
- 14.Фейнман Р. Статистическая механика. Курс лекций. Издание второе. – Перевод с английского Н.М. Плакиды и Ю.Г. Рудого. Под редакцией проф. Д.Н. Зубарева. – М.: Мир, 1978. – 408 с.

МОДУЛЬ 1. ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ

§1. Термодинамічний і статистичний опис речовини

Об'єктом дослідження термодинаміки і статистичної фізики є макроскопічні тіла. Предметом дослідження термодинаміки і статистичної фізики є теплові властивості макроскопічних тіл та процеси, які в них відбуваються.

Під макроскопічним тілом розуміють тіло, яке складається з великої кількості атомів або молекул. Тілом, яке з точки зору фізики можна назвати макроскопічним, може бути газ в посудині, піщинка, кусок заліза і т.д., тобто будь-яке тіло, яке складається з дуже великої кількості частинок.

Закони руху макроскопічних тіл були встановлені І.Ньютоном в 17 ст. і є основою класичної механіки. Але з макроскопічними тілами відбуваються і інші перетворення, які не пов'язані з їх макроскопічними переміщеннями. З рухом заряджених частинок в речовині пов'язані електромагнітні властивості тіл, які вивчаються в електродинаміці суцільних середовищ. Зокрема, оптика вивчає поширення світла в речовині. Гідро- (аеро-) динаміка розглядає плин рідин і газів.

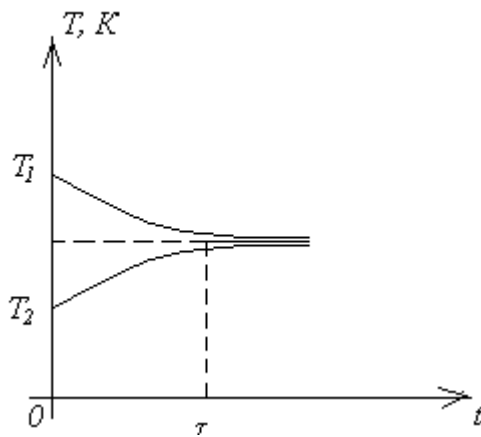
Важливе місце у фізиці займає дослідження теплових процесів. Наприклад, тіла можуть нагріватись і охолоджуватись, можуть змінювати свій агрегатний стан: газ може перетворитись у рідину, рідина – у тверде тіло (або навпаки) і т.д. Такого типу процеси описуються термодинамікою – наукою, яка вивчає теплові властивості макроскопічних систем, не звертаючись до їх мікроскопічної будови. Термодинамічний підхід по суті є феноменологічним. Це означає, що основою термодинамічного підходу є встановлення зв'язків між безпосередньо вимірюваними в макроскопічних дослідах величинами, які визначають стан системи. Якщо не цікавитись рухом тіла як цілого, тобто тим, що складає предмет механіки, то стан тіла в макроскопічному відношенні характеризується так званими термодинамічними параметрами. До них можна віднести об'єм V , тиск p , температуру T , концентрацію розчину, вектор намагніченості M та інші. Ніякі величини, пов'язані з атомно-молекулярною будовою речовини (розміри і маса молекул, їх кількість і т.д.) не входять у термодинамічний розгляд макроскопічних тіл.

На відміну від цього статистичний метод вивчення властивостей макроскопічних тіл від самого початку базується на атомно-молекулярних уявленнях, і основна задача статистичної фізики полягає в тому, щоб, знаючи властивості і закони поведінки частинок, з яких складається тіло, на їх основі встановити властивості макроскопічної кількості речовини.

§2. Стан термодинамічної рівноваги. Рівняння стану

Макроскопічний стан системи залежить від зовнішніх умов, в яких вона перебуває. Дослід показує, що макроскопічна система при незмінних зовнішніх умовах завжди самодовільно за час, що називається часом релаксації, переходить в стан термодинамічної рівноваги. Цей стан характеризується тим, що при його досягненні припиняються будь-які

макроскопічні процеси, тобто всі термодинамічні параметри перестають змінюватись з часом. Так, якщо 2 тіла з різними температурами привести в тепловий контакт, то отримана нова система спочатку перебуватиме в нерівноважному стані, але через деякий час температури вирівняються і система перейде в стан термодинамічної рівноваги (див. малюнок).



Якщо процеси в системі протікають настільки повільно, що зміна параметрів системи відбувається за час t , набагато більший від часу релаксації ($t \gg \tau$), то влюбий момент часу стан системи можна розглядати як рівноважний. Такі процеси називають рівноважними або квазістатичними. Вони одночасно є і оборотними, тобто можуть протікати як в прямому, так і в зворотному напрямку. Саме стани термодинамічної рівноваги і квазістатичні процеси в першу чергу є предметом дослідження і термодинаміки, і статистичної фізики. Це більш проста задача, і в подальшому будуть розглядатись головним чином рівноважні стани і процеси. Дослідження нерівноважних процесів складає предмет фізичної кінетики.

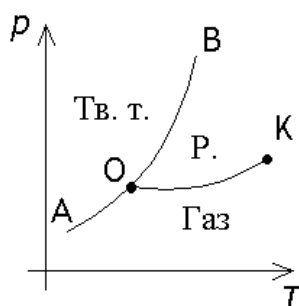
Термодинамічні параметри не є незалежними. Між ними існує зв'язок, який встановлюється рівнянням стану. Кожній фізичній системі відповідає своє рівняння стану. Найпростішим є рівняння стану ідеального газу (тобто газу невзаємодіючих частинок), якому наближено задовольняють всі гази при не дуже малих температурах і не дуже високих густинах. Це рівняння має вигляд:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (1)$$

де m – маса газу, M - його молярна маса, $R=8,31$ Дж/(моль·К) - універсальна газова стала. В термодинаміці рівняння стану встановлюється емпірично, а статистична фізика має знайти його з основних принципів мікроскопічної теорії речовини.

§3. Діаграма станів

В природі існує 3 рівноважних термодинамічних агрегатних стани (або фази) речовини – рідкий, твердий і газоподібний. Інколи говорять про 4-й агрегатний стан – плазму. Це неточно, тому що між плазмою і газом не снує фазового переходу. Плазма (газова) – це сильно іонізований газ.



Для зображення рівноважних станів в термодинамічній системі при різних значеннях параметрів, що визначають ці стани: температури T , тиску p , мольного об'єму V , складу системи (концентрації компонентів x_i) і т.п. використовується діаграма станів (ДС), яка дає інформацію про фазовий склад системи в залежності від T , p та інших параметрів. В найпростішому випадку, коли система

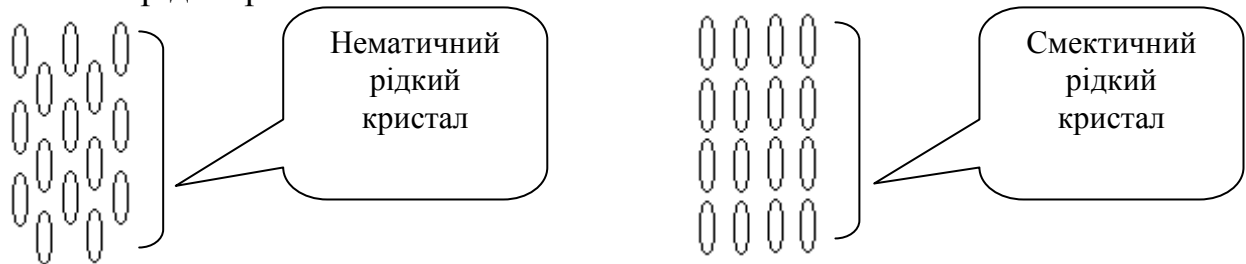
складається лише з однієї компоненти (однокомпонентна речовина), ДС являє собою тривимірну просторову фігуру, побудовану в 3х прямокутних координатних осях, на яких відкладаються значення T , p і V .

Часто розглядають проєкції 3-вимірної ДС на одну з координатних площин, як правило, на площину T , p (див. мал.). Люба точка ДС зображує рівноважний стан речовини при даних значеннях p , T . Точка O відповідає рівновазі трьох фаз речовини: рідкої, твердої і газоподібної. Це так звана потрійна точка. В ній перетинаються 3 криві: OA (крива сублімації; сублімація або возгонка – це процес переходу речовини з кристалічного стану безпосередньо, без плавлення, в газоподібний) кожна точка якої відповідає рівновазі твердої і газоподібної фаз речовини; OK (крива випаровування) – рідкій і газоподібній фазам; OB (крива плавлення) – твердій і рідкій фазам. Ці криві ділять площину ДС на області існування кожної з трьох фаз: твердої (Тв.т.), рідкої (Р.) і газоподібної (Газ). В точці K – критичній точці – зникає відмінність між властивостями рідини і газу. Твердий і рідкий стани називають конденсованими станами речовини. Якщо газоподібний стан характеризується хаотичним рухом і безладним розміщенням атомів і молекул, то в конденсованому стані розміщенню атомів і молекул притаманний певний порядок. Так, твердому стану притаманний далекий порядок розташування атомів, що відповідає кристалічній будові твердих тіл і існуванню кристалічної ґратки. Розташування атомів в кристалах періодично повторюється на значних відстанях.

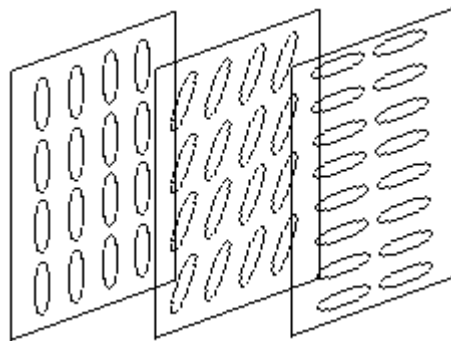
Рідкий стан займає проміжне положення між твердим і газоподібним. Рідинам притаманні деякі риси твердого тіла (зберігають свій об'єм, утворюють поверхню, мають певну міцність на розрив) і газу (приймають форму посудини, в якій знаходиться); в той же час вона має ряд тільки їй притаманних особливостей, з яких найбільш характерною є плинність. Для розташування атомів в рідині притаманний близький порядок: невеликі групи молекул об'єднуються в упорядковані фрагменти, що нагадують частину дещо деформованої кристалічної ґратки. Близький порядок характеризується упорядкованістю розташування сусідніх молекул. На великих відстанях порядок “розмивається” і переходить в “безлад”. Дальнього порядку в рідинах немає, але існування близького порядку надає рідині властивостей, притаманних твердим тілам. При нагріванні або зменшенні густини властивості рідин змінюються в бік зближення з властивостями газів. Але біля температури кристалізації більшість властивостей рідин (густина, теплоємність і ін.) близькі до таких же властивостей відповідних твердих тіл.

Крива плавлення OB , починаючись в потрійній точці, ніде не закінчується (на відміну від кривої випаровування OK). Відсутність критичної точки на кривій плавлення (гіпотеза) вказує, що між рідкою і твердою фазами перехід завжди відбувається скачком через відмінність їх симетрії – неупорядкованої рідини і упорядкованого кристалу. Це виключає з твердих тіл аморфні тіла (віск, смола, камфора, скло), які слід віднести до рідин в метастабільному (переохолодженому) стані.

У деяких органічних рідин спостерігається далекий порядок в орієнтації молекул, але не у розташуванні їх центрів мас. Їх називають рідкими кристалами, тому що через виділеність напрямків орієнтації молекул в рідких кристалах з'являється анізотропія деяких властивостей, як і в кристалах. В залежності від особливостей орієнтації молекул розрізняють нематичні і смектичні рідкі кристали:



Різновидністю нематиків є холестеричні рідкі кристали:



§4. Закони термодинаміки

В основі термодинаміки лежать 2 начала (закони), які є узагальненням дослідних фактів. Ці закони дозволяють ввести 2 функції стану, тобто функції, які однозначно визначаються параметрами системи.

Згідно з 1-м началом термодинаміки – законом збереження енергії, існує однозначна функція стану U – внутрішня енергія, яка дорівнює повній енергії системи за виключенням кінетичної енергії руху системи і її потенціальної енергії у зовнішніх полях (наприклад, в полі тяжіння). Зміна внутрішньої енергії при переході системи з початкового стану в кінцевий дорівнює сумі виконаної над системою роботи δW і кількості переданого системі тепла δQ :

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (1)$$

В замкнутій системі енергія залишається незмінною як при рівноважних, так і при нерівноважних процесах.

2-й закон термодинаміки встановлює існування ще однієї однозначної функції стану – ентропії S . Зміна ентропії dS при оборотному переході системи з одного стану в інший дорівнює відношенню кількості переданого системі тепла δQ до температури T :

$$dS = \delta Q / T. \quad (2)$$

При оборотних процесах в замкнутій системі ентропія зберігається, а при необоротних зростає. Зростання ентропії відображає певну напрямленість процесів природи. Так, тепло завжди переходить від гарячих тіл до холодних,

механічна енергія перетворюється в тепло і т.д. В усіх таких процесах ентропія зростає. Якщо перше начало термодинаміки говорить про збереження енергії, то друге – про напрямок можливих енергетичних перетворень.

Весь зміст термодинаміки являє собою сукупність наслідків цих двох законів. Значення термодинаміки полягає в тому, що вона дає можливість знайти зв'язки міжлюбими термодинамічними параметрами і їх змінами. Термодинамічний метод, не будучи пов'язаним ні з якими модельними уявленнями, є надзвичайно загальним і охоплює явища любої природи. Але насправді він дає лише рамки, в яких протікають процеси, не дозволяючи жоден з них обчислити до кінця, без залучення додаткових емпіричних даних. Причина цього в тому, що термодинамічні функції U і S залежать від властивостей тіл і в термодинаміці можуть бути знайдені лише дослідним шляхом. Через те виникає необхідність звернутись до мікроскопічного опису тіл і процесів. Статистична фізика, спираючись на атомно-молекулярні уявлення, дозволяє розкрити механізм явищ, обґрунтувати закони термодинаміки і виявити межі їх застосування.

Величину U , яка є функцією внутрішнього стану системи, називають внутрішньою енергією. При так званому круговому процесі, при якому система після всіх змін повертається в початковий стан, алгебраїчна сума всіх кількостей теплоти і виконаних робіт дорівнює 0. Це означає, що при круговому процесі система отримує ззовні стільки ж тепла і зовнішньої роботи, скільки і віддає. Звідси випливає, що зміна внутрішньої енергії системи при круговому процесі $\oint dU = 0$. Остання рівність означає, що внутрішня енергія є однозначною функцією стану системи. Отже, співвідношення (1) виражає закон збереження енергії. Перший закон термодинаміки був сформульований після встановлення Джоулем механічного еквівалента тепла і невдалих спроб створення вічного двигуна (*perpetuum mobile*).

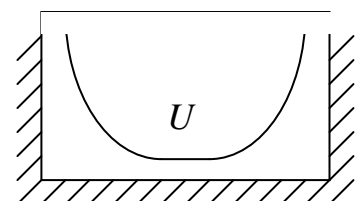
Друге начало термодинаміки теж є узагальненням результатів численних дослідних даних. Воно гласить, що неможливо систематично віднімати тепло від системи і повністю перетворювати його в роботу без того, щоб в системі або оточуючих її тілах одночасно не відбулись деякі інші зміни.

Машина, яка, відбираючи тепло від тіла, систематично перетворювала б його в роботу, отримала назву вічного двигуна II роду. Зрозуміло, що якби така машина могла б бути побудована, оточуючі нас великі тіла, наприклад, океани, служили б практично невичерпним резервуаром робіт. Між тим, всі спроби створення такого роду машини не увінчались успіхом.

Таким чином, можна сказати, що I закон термодинаміки заперечує можливість створення вічного двигуна I роду, а II закон термодинаміки заперечує можливість створення вічного двигуна II роду.

§5. Робота і тиск у термодинаміці

Крім температури, стан тіла, яке перебуває в термодинамічній рівновазі, залежить від зовнішніх умов. Зовнішні умови, в яких перебуває тіло,



визначаються значенням зовнішніх полів, що діють на тіло. Зокрема, об'єм тіла також визначається силовими полями, що діють на поверхню тіла; стінки посудини являють собою поле сил, в якому потенціальну енергію U молекули можна наближено вважати нескінченно високим потенціальним бар'єром (див. мал.).

Зовнішні умови можна характеризувати заданням деяких величин, які називаються зовнішніми параметрами. Зовнішні параметри системи визначаються діючими на тіло полями або положенням оточуючих тіл. Система виконує відмінну від 0 роботу лише в тих випадках, коли переміщуються зовнішні тіла, тобто коли змінюються зовнішні параметри. Відмітимо, що робота δA , яку виконує система, дорівнює із знаком “-” роботі, яка виконується над системою $\delta A = -\delta W$. Відповідно, I закон термодинаміки можна переписати у вигляді:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1)$$

який трактується наступним чином: тепло, передане тілу, йде на збільшення його внутрішньої енергії і виконання ним роботи над зовнішніми тілами.

Розглянемо перш за все роботу, виконувану газом або рідиною, що перебувають в посудині, яка змінює свою форму і свій об'єм. Газ в циліндрі з поршнем є окремим випадком такого прикладу. Сила, яка діє на елемент поверхні dS стінки посудини, дорівнює $dF = p dS$, де p – тиск газу або рідини в точці, де знаходиться dS . Ця сила напрямлена по нормалі \vec{n} до dS назовні. Робота при переміщенні елемента поверхні dS на елемент відстані dn в напрямку зовнішньої нормалі дорівнює $dA = p dS \cdot dn$, а робота, яку здійснює система, дорівнює:

$$\delta A = \int p dS dn,$$

де інтегрування поширено на всю поверхню посудини, а переміщення dn є функція точки цієї поверхні.

Якщо в середині нашої системи має місце механічна рівновага (при відсутності поля тяжіння або інших силових полів), то тиск в усіх точках однаковий ($p = \text{const}$), так що p можна винести за знак інтегралу і ми отримуємо:

$$\delta A = p \int dS dn.$$

Але, як легко зрозуміти, $\int dS dn$ дорівнює зміні об'єму V системи в розглянутому процесі. Отже, ми маємо:

$$\delta A = p dV. \quad (2)$$

Відмітимо, що робота відмінна від 0 лише при переміщенні зовнішніх тіл. Тому при розширенні газу у вакуум робота дорівнюватиме 0. Це також одразу видно з виразу (1), оскільки при розширенні у вакуум на межі газу тиск $p = 0$ і інтеграл в (1) дорівнює 0.

Щоб записати вираз роботи системи в загальному випадку, позначимо зовнішні параметри системи через a_1, a_2, a_3, \dots (узагальнені, в лагранжевому розумінні, координати зовнішніх тіл), а через A_1, A_2, A_3, \dots - узагальнені сили, що відносяться до цих зовнішніх параметрів. Ці сили діють на зовнішні тіла і

викликані їх взаємодією з нашою системою. Тоді по відомій формулі механіки робота дорівнює:

$$\delta A = \sum_i A_i da_i. \quad (3)$$

Узагальнені сили A_i , взагалі кажучи, залежать від зовнішніх параметрів a_1, \dots, a_n, \dots (а також від їх похідних по часу), від температури і внутрішнього стану тіла. Для газу зовнішні параметри і зовнішні сили будуть:

$$a_1 = V; A_1 = p. \quad (4)$$

Важливо пам'ятати, що у вираз для роботи не входить диференціал температури. Робота, взагалі кажучи, залежить від шляху переходу з одного стану в інший. Залежність роботи від шляху видно вже для простого випадку розширення газу. Очевидно, що тиск p залежить не тільки від об'єму газу V , але і від температури T : $p = p(V, T)$. Оскільки при переході з одного й того ж початкового стану з V_1, T_1 в один і той же кінцевий стан V_2, T_2 , температура змінюється по різному, то і робота, яка визначається формулою

$$A = \int p(V, T) dV, \quad (5)$$

буде різною. Те, що робота залежить від шляху і, отже, для кругового процесу, в результаті якого система переходить в початковий стан, може не дорівнювати нулю, використовується у всіх теплових двигунах. Якби ця робота дорівнювала завжди 0, "теплові машини" були б неможливі.

§6. Температура

Температура є однією з основних величин, які відіграють важливу роль не тільки в термодинаміці, але й взагалі у фізиці. Існування температури можна вивести з деяких впливаючих з досліду властивостей розподілу енергії системи по її частинам в стані рівноваги:

1. При термодинамічній рівновазі стан системи визначається її зовнішніми параметрами та ще однією величиною;
2. Транзитивність;
3. Єдність розподілу енергії по частинам;
4. При термодинамічній рівновазі енергії частин системи ростуть з ростом її загальної енергії.

Під транзитивністю рівноваги ми розуміємо наступне. Нехай ми маємо систему, що складається з трьох частин (1, 2, 3), які перебувають в деяких станах. Припустимо, що ми переконались, що система, яка складається з частин 1 і 2, і система, що складається з частин 2 і 3, кожна окремо перебувають в станах термодинамічної рівноваги. Тоді ми можемо стверджувати, що система, яка складається з частин 3 і 1, також перебуватиме в стані термодинамічної рівноваги.

Розглянемо стан рівноваги для системи, який складається з частин 1 і 2. Їх зовнішні параметри позначимо через a_1 і a_2 . Будемо вважати, що енергія системи складається аддитивно з енергій її частин. Енергія кожної частини системи – внутрішній параметр всієї системи. Тому при рівновазі енергії кожної частини E_1, E_2 є функціями зовнішніх параметрів та енергії всієї системи $E = E_1 + E_2$:

$$E_1 = f_1(a_1, E), \quad E_2 = f_2(a_2, E).$$

Розв'язуючи ці рівняння відносно E , отримаємо:

$$E = \Phi_1(a_1, E_1), \quad E = \Phi_2(a_2, E_2) \Rightarrow \Phi_1(a_1, E_1) = \Phi_2(a_2, E_2). \quad (1)$$

Отже, для системи, яка складається з частин 1 і 2, існують функції $\Phi_1(a_1, E_1)$ і $\Phi_2(a_2, E_2)$, які залежать тільки від величин, що відносяться до кожної з частин, і які при рівновазі дорівнюють одна одній. Властивість транзитивності приводить також до рівностей:

$$\Phi_2(a_2, E_2) = \Phi_3(a_3, E_3) \quad \text{і} \quad \Phi_3(a_3, E_3) = \Phi_1(a_1, E_1). \quad (2)$$

Отже, для кожної системи існує функція її зовнішніх параметрів і її енергії, яка для всіх систем, що перебувають у рівновазі, при їх об'єднанні має одне і те ж значення. Ці функції називаються температурами систем 1, 2, 3. Позначаючи температури систем 1, 2, ... через T_1, T_2, \dots , тобто позначаючи

$$\Phi_1(a_1, E_1) = T_1, \quad \Phi_2(a_2, E_2) = T_2, \quad \dots \quad (3)$$

ми можемо сказати, що умови (1-2) зводяться до вимоги рівності температур частин систем.

Відмітимо, що температура визначена не однозначно: рівності (1-2) зберігаються, якщо замість функцій $\Phi_1(a_1, E_1), \Phi_2(a_2, E_2), \dots$ ввести функції

$$\varphi_1(a_1, E_1) = \Omega[\Phi_1(a_1, E_1)], \quad \varphi_2(a_2, E_2) = \Omega[\Phi_2(a_2, E_2)], \quad \dots, \quad (4)$$

де Ω - довільна функція. Отже, замість температури T можна взяти температуру $T' = \Omega(T)$. Це означає існування різних температурних шкал.

Приведене вище визначення температури дозволяє встановити тільки рівність температур, але не дозволяє ще приписувати фізичний зміст тому, яка температура більша, яка менша. Тому визначення температури доповнюється умовою, що температура тіла збільшується при зростанні його енергії при сталих зовнішніх параметрах. Це еквівалентно твердженню, що при отриманні тілом тепла при сталих зовнішніх параметрах його температура збільшується. Воно є наслідком таких дослідних фактів:

1. При рівновазі можливий один цілком визначений розподіл енергії системи по її частинам;
2. При збільшенні загальної енергії системи (при незмінних її зовнішніх параметрах) ростуть енергії її частин.

Тому температурні функції $T = \Phi(a, E)$ можна вибрати так, щоб T зростала при рості E , або $dE/dT > 0$ (ця похідна зв'язана з теплоємністю). Іншими словами, при збільшенні температури енергія тіла зростає. Після цього вибір температурної шкали ще лишається довільним, але при переході від однієї шкали T до іншої T' по формулі $T' = \Omega(T)$ допустимими є тільки монотонно зростаючі функції $\Omega(T)$.

Приведене визначення температури узгоджується з використанням термометра для її вимірювання. Термометром може служити будь-яке тіло, яке є частиною системи, температуру якої треба виміряти; термометр може обмінюватись теплом з цією системою. Зовнішні параметри, що визначають стан термометра, фіксовані. Змінюється величина будь-якого внутрішнього параметра термометра, який є функцією температури. Так по вимірюваному значенню внутрішнього параметра визначається T .

Зрозуміло, що кожному термометру відповідає своя температурна шкала. Прикладами можуть служити газовий термометр сталого об'єму з тиском в якості внутрішнього параметру, рідинний термометр, оптичний пірометр тощо.

§7. Теплоємність

Теплоємністю системи називається відношення кількості тепла, отриманого тілом, до відповідного підвищення температури системи:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1)$$

Якщо також задані умови, при яких відбувається процес нагрівання, то теплоємність тоді буде повністю визначена як функція стану. Наприклад, можна визначити теплоємність при сталому об'ємі C_V або при сталому тиску C_p .

Виведемо формули, які зв'язують теплоємність з енергією для найпростіших випадків. Будемо розглядати теплоємність для квазістатичного процесу нагрівання, так що теплоємність буде величиною, яка відноситься до тіла в стані термодинамічної рівноваги.

Нехай стан системи визначається об'ємом V і температурою T . Тоді внутрішня енергія системи в стані рівноваги $U = U(V, T)$ є функцією V і T . Кількість тепла, отримана системою при квазістатичному процесі, дорівнює:

$$\delta Q = dU + \delta A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (2)$$

Тут $(\partial U / \partial T)_V$ - похідна від внутрішньої енергії U по T при сталому об'ємі V , аналогічно трактується позначення $(\partial U / \partial V)_T$. Враховуючи визначення (1), з допомогою (2) отримаємо для теплоємності:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}. \quad (3)$$

Вважаючи об'єм сталим ($dV = 0$), отримаємо теплоємність при сталому об'ємі

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (4)$$

Якщо процес нагрівання протікає при сталому тиску, то отримується теплоємність при сталому тиску C_p . Згідно (3) вона дорівнює:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5)$$

де величина $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ означає кількість тепла, яке пішло на роботу

$\left[p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$ і на зміну енергії через зміну об'єму системи при нагріванні її на

одиницю температури при сталому тиску $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$. Це приводить до

висновку, що $C_p > C_V$.

Визначена таким чином теплоємність вимірюється в одиницях роботи (в яких ми визначаємо і кількість тепла) на одиницю температури у вибраній шкалі. Отже, теплоємність залежить від температурної шкали.

Оскільки внутрішня енергія тіла пропорційна масі тіла, можна ввести питому теплоємність $c=C/m$ – теплоємність, що припадає на одиницю маси тіла. Значення питомої теплоємності, які приводяться в довідниках, дозволяють обчислювати кількість теплоти, яка поглинається при нагріванні або виділяється при охолодженні тілом маси m :

$$\delta Q = cmdT. \quad (6)$$

Теплоємність тіла C_V (і C_p) – завжди додатна величина. Це впливає з того, що ми, за визначенням температури, вважаємо, що температура зростає, якщо тіло отримує тепло (див. §6).

Для ідеального газу рівняння стану дається формулою Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad (7)$$

де R – універсальна газова стала, T визначається ідеальним газовим термометром. Для ідеального газу справедливий також закон Джоуля:

внутрішня енергія не залежить від об'єму: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$; це є наслідком того, що

в ідеальному газі молекули не взаємодіють між собою і тому зміна відстані між ними при зміні об'єму не впливає на їхню потенціальну, а отже, і внутрішню енергію. Тоді для такого газу з рівняння стану (7) отримаємо

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{m}{M} \frac{R}{p}$, тому у відповідності з (5) отримаємо формулу Р.Майєра, що

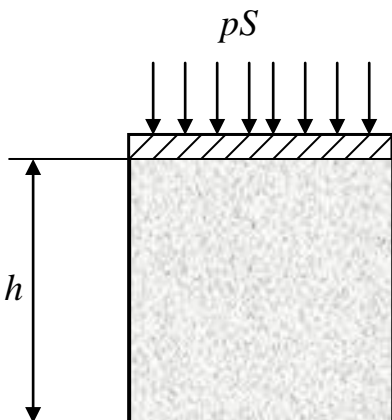
зв'язує теплоємності ідеального газу при сталому тиску і при сталому об'ємі:

$$C_p = C_V + \frac{m}{M}R. \quad (8)$$

§8. Тиск як зовнішній параметр. Ентальпія

Часто значно зручніше в якості основних змінних, що визначають стан системи (газу, рідини), користуватись не об'ємом V і температурою T , а тиском p і температурою T . Рівняння, яке виражає перше начало термодинаміки, легко перетворити до цих змінних. Для цього в правій частині рівняння $\delta Q = dU + pdV$ додаємо і віднімаємо Vdp . Тому отримаємо:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + pdV = dU + pdV + Vdp - Vdp = \\ &= d(U + pV) - Vdp \end{aligned} \quad (1)$$



Введемо нову функцію стану замість внутрішньої енергії – ентальпію, яка дорівнює

$$H = U + pV. \quad (2)$$

Ця функція при використанні параметрів p і T замінює внутрішню енергію системи. Рівняння (1) тепер переписеться так:

$$dQ = dH - Vdp. \quad (3)$$

Фізичний зміст ентальпії можна легко

вияснити наступним чином. Візьмемо циліндр з поршнем, наповнений газом (див. мал.). На одиницю площі поршня діє сила p (зовнішній тиск). Будемо розглядати p як зовнішній параметр і розглянемо розширену систему, а саме досліджуване тіло (газ) і поршень з вантажем. Енергія цієї системи E дорівнює енергії тіла U плюс потенціальна енергія поршня з вантажем $\Pi = pS \cdot h = pV$, так що

$$E = U + \Pi = U + pV = H \quad (4)$$

Отже, ентальпія H дорівнює енергії розширеної системи. Робота, яку виконує розширена система, дорівнює $-Vdp$. Дійсно, зовнішня робота дорівнює роботі підняття вантажу Sdp на висоту h :

$$Vdp = Shdp.$$

Отже, рівняння (3) є загальне рівняння першого начала для розширеної системи, причому зовнішнім параметром тепер виступає тиск: $a = p$, а узагальненою силою – об'єм: $A = -V$.

Теплоємність при сталому тиску просто виражається через ентальпію:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) dp; \quad C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; \quad (5)$$

звідси видно, що $C_p \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$.

Результати, викладені в цьому параграфі, показують, що одна і та ж величина (наприклад, тиск) може розглядатись або як внутрішній, або як зовнішній параметр в залежності від постановки задачі і від того, що віднесено до “розглядуваної системи” і що до “зовнішніх тіл”.

§9. Вільна енергія системи

Розглянемо окремих випадок оборотних процесів – процеси ізотермічні. В цьому випадку для замкнутого процесу виконана системою робота дорівнює 0, тому що робота в прямому і в зворотному процесах протилежні по знаку і рівні за величиною. Робота визначається інтегралом (5.5):

$$A = \int p(V, T) dV. \quad (1)$$

або в більш загальному випадку: $A = \int \sum_{i=1}^n A_i da_i$, (2)

де a_i – зовнішні параметри, $A_i = A_i(a_1, \dots, a_n, T)$ узагальнені сили.

При ізотермічному процесі ($T = const$) робота вздовж замкнутого шляху дорівнює 0, і тому замкнуті інтеграли (1) або (2) дорівнюють 0. Тоді із загальних теорем про криволінійні інтеграли випливає, що робота при ізотермічному квазістатичному процесі не залежить від шляху переходу з одного стану в інший, і що, отже, підінтегральний вираз є повним диференціалом деякої однозначної функції від зовнішніх параметрів a_i (яка залежить також від температури, як від параметра). Можна, отже, написати:

$$dA = A_1 da_1 + \dots + A_n da_n = -dF(a_1, \dots, a_n, T) \Big|_T = - \sum \frac{\partial F}{\partial a_i} \Big|_T da_i. \quad (3)$$

Ця рівність справедлива при сталій температурі, так що права частина в (3) $(-dF|_T)$ є диференціал, взятий при $T = const$.

Функція стану системи $F(a_1, \dots, a_n, T)$ називається вільною енергією. Для ізотермічних процесів вільна енергія F відіграє ту ж саму роль, що й потенціальна енергія в механіці. Вільна енергія – потенціал сил для нашої системи. Відмітимо, що F визначена поки що з точністю до адитивної функції температури: заміна F на $F + f(T)$ не порушує рівності (3) ($dT = 0$).

Приклади:

1. Деформація пружного твердого тіла: при ізотермічній деформації вільна енергія – це те, що називають енергією пружної деформації. В механіці ж говорять, що робота деформованого тіла дорівнює “зменшенню” потенціальної енергії.

2. Ідеальний газ. В цьому випадку $p = mRT / MV$. Згідно з (1) і (3) $dF(V, T)|_T = -dA = -pdV$, так що

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p = -\frac{m}{M} \frac{RT}{V}. \quad (4)$$

Інтегруючи (4), знайдемо вільну енергію:

$$F = -\frac{m}{M} RT \cdot \ln V + f(T). \quad (5)$$

Повна ж енергія, або, що теж саме, внутрішня енергія, дорівнює, згідно (7.4):

$$U = \int C_V(T) dT. \quad (6)$$

Для одноатомного газу $C_V = const$, внутрішня енергія $U = C_V T + const$ (7)

на відміну від вільної енергії F , за законом Джоуля не залежить від об'єму (див. §7). Отже, в цьому випадку F і U – зовсім різні функції стану.

3. Енергія поверхневого натягу. Вона обчислюється також при ізотермічному процесі. Робота при збільшенні площі S поверхні крапель дорівнює

$$-\sigma dS = -dF, \quad (8)$$

де коефіцієнт поверхневого натягу σ є функцією температури, так що $F = \sigma S$ – вільна енергія.

Перейдемо тепер до формули (3) і перепишемо її так:

$$A_1 da_1 + \dots + A_n da_n = -dF|_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial a_1} da_1 + \dots + \frac{\partial F}{\partial a_n} da_n \right). \quad (9)$$

Оскільки a_1, \dots, a_n – незалежні параметри, то $A_i = -\frac{\partial F}{\partial a_i}$, $i = 1, \dots, n$, (10)

зокрема $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$. (11)

Рівності (10-11) отримані з рівняння (9), справедливого для ізотермічних процесів, але ці рівності зв'язують частинні похідні $\frac{\partial F}{\partial a_i}$ (при сталій T) і узагальнені сили A_i і, очевидно, відносяться вже не до процесу, а до будь-якого рівноважного стану, відповідаючого певним a_i і T (рівноважного тому, що вони отримані з розгляду квазістатичних процесів).

§10. Основне рівняння термодинаміки оборотних процесів

Згідно з першим началом термодинаміки кількість тепла, отриманого системою при оборотному процесі, дорівнює $\delta Q = dU + \delta A$, (1) причому внутрішня енергія U є функцією зовнішніх параметрів a_1, \dots, a_n і температури T : $U = U(a_1, \dots, a_n, T)$, тому

$$dU = \sum_i \frac{\partial U}{\partial a_i} da_i + \frac{\partial U}{\partial T} dT = \sum_i \frac{\partial U}{\partial a_i} da_i + C_V dT, \quad (2)$$

а згідно з (9.3)

$$\delta A = -\sum_i \frac{\partial F}{\partial a_i} da_i. \quad (3)$$

Враховуючи, що повний диференціал вільної енергії

$$F = F(a_1, \dots, a_n, T) \Rightarrow dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial a_i} da_i + \frac{\partial F}{\partial T} dT = -\delta A + \frac{\partial F}{\partial T} dT, \quad (4)$$

знайдемо, що

$$\delta A = -dF + \frac{\partial F}{\partial T} dT. \quad (5)$$

Підставивши (5) в (1), вираз для тепла, отриманого системою, запишемо у вигляді:

$$\delta Q = dU + \delta A = d(U - F) + \frac{\partial F}{\partial T} dT. \quad (6)$$

Введемо позначення:

$$G = U - F; \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (7)$$

(функцію G інколи називають зв'язаною енергією). В цих позначеннях

$$\delta Q = dG - SdT. \quad (8)$$

Формулу (8) за допомогою математичної теореми про інтегруючий множник лінійних форм в повних диференціалах можна представити у вигляді

$$\mu(a_i, T) \delta Q = dS(a_i, T), \quad (9)$$

де $\mu(a_i, T)$ – невідомий поки що інтегруючий множник. Зокрема, в адіабатичних процесах, при яких неможливий теплообмін системи з оточуючими її тілами, тобто при

$$\delta Q = 0 \quad (10)$$

величина $S(a_i, T) = const$. Ця функція $S(a_i, T)$ називається ентропією і, згідно з

(7): $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ є функцією стану системи. Серед інтегруючих множників є такий, що залежить тільки від температури. І оскільки температура є величиною, визначеною неоднозначно (див. §6), то її зручно визначити так, щоб $\mu = 1/T$, де T буде співпадати з абсолютною термодинамічною температурою. Тоді рівність (9) приймає вигляд:

$$\delta Q = TdS(a_i, T). \quad (11)$$

Отже, ми отримуємо наступний висновок: для оборотного процесу елементарна кількість тепла δQ , отриманого системою, дорівнює абсолютній температурі T , помноженій на диференціал ентропії. В поєднанні з першим законом термодинаміки (1) формула (11) дає рівність:

$$TdS = dU + \delta A, \quad (12)$$

який є математичним формулюванням другого закону термодинаміки для оборотних процесів. Використовуючи вираз (5.3), це основне рівняння можна більш детально записати так:

$$TdS = dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (13)$$

Інтегруючи рівняння (13), отримаємо вираз для ентропії:

$$S - S_0 = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{1}{T} (dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i). \quad (14)$$

Стала S_0 не має фізичного змісту і залежить від вибору стану, взятого за початковий. Отже, ентропія визначена з точністю до довільної сталої.

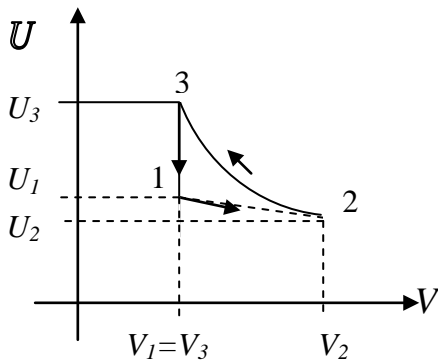
Оскільки ентропія U і зовнішні сили A_i для всіх фізично допустимих станів є однозначними, неперервними і обмеженими функціями станів, то для всіх станів (для яких $T \neq 0$) ентропія S – однозначна функція a_1, \dots, a_n, T . Тому

для всякого замкнутого оборотного процесу інтеграл $\oint \frac{1}{T} (dU + \sum A_i da_i)$, як інтеграл по замкнутому контуру від повного диференціалу однозначної функції, буде дорівнювати 0. Отже, для замкнутого оборотного процесу

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (15)$$

Це співвідношення називається рівністю Клаузіуса.

§11. Другий закон термодинаміки для необоротних процесів



При оборотному (квазістатичному) процесі переходу між двома станами, які лежать на одній адіабаті, отримаємо, що при цьому $dS = 0$ ($dQ = TdS = 0$). (1)

Допустимо, що між тими ж станами проходить нестатичний (необоротний) процес. Візьмемо в якості незалежних змінних внутрішню енергію U і об'єм V (див. мал.). Нехай 1 – початковий стан, який визначається значеннями U_1, V_1 .

Ентропія є функцією стану: $S_1 = S_1(U_1, V_1)$.

Проведемо швидко розширення від об'єму V_1 до V_2 . При адіабатичному розширенні відбувається зниження температури. Оскільки цей процес нестатичний, то він зображений на малюнку пунктиром. Через деякий час, більший за час релаксації, в точці 2 встановиться рівноважний стан, в якому незалежні змінні мають значення U_2, V_2 і ентропія $S_2 = S_2(U_2, V_2)$. Оскільки перехід зі стану 1 в стан 2 не є квазістатичним, то $S_2 \neq S_1$. Покажемо, що S_2 не може бути меншим, ніж S_1 .

Проведемо адіабатичне стиснення від V_2 до V_1 , але тепер квазістатичним шляхом. При цьому ми переходимо в деякий стан 3, в якому незалежні змінні мають значення $U_3, V_3 = V_1$, а $S_3(U_3, V_3) = S_2$. Остання рівність обумовлена тим, що перехід 2-3 є квазістатичним адіабатичним процесом.

Порівняємо значення U_3 і U_1 . Для цього скористаємося першим законом термодинаміки. З нього випливає, що для адіабатичного процесу 1-2-3

$$dU_{3-1} = -dA_{3-1} . \quad (2)$$

При переході з стану 1 в стан 3 по зовнішньому параметру $a = V$ здійснюється замкнутий процес, оскільки $V_3 = V_1$. Згідно з другим законом термодинаміки при замкнутому процесі не можна виконати позитивну роботу за рахунок тепла самого тіла ($dQ = 0$), тому $dA_{3-1} \leq 0$ і отже, згідно (2)

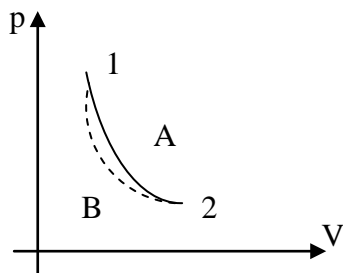
$$dU_{3-1} \geq 0, \quad U_3 \geq U_1. \quad (3)$$

Порівняємо тепер значення ентропій $S_3 = S_2$ і S_1 . Для цього перейдемо зі стану 3 в стан 1 шляхом квазістатичного процесу (охолодження при $V_3 = V_1$). В цьому випадку справедливий другий закон термодинаміки (11.1) при $dV = 0$ і отже, в силу (3), маємо: $dQ_{3-1} = TdS_{3-1} = dU_{3-1} \geq 0$. Оскільки $T > 0$ і згідно (3) U не може зменшуватись, то, враховуючи рівність $S_3 = S_2$, приходимо до результату

$$S_3 = S_2 \geq S_1, \quad dS_{2-1} \geq 0, \quad S_2 \geq S_1. \quad (4)$$

Отже, при адіабатичному процесі ентропія не зменшується, тобто вона або зростає, або залишається незмінною. Останнє має місце для квазістатичного процесу.

Використовуючи отриманий результат, знайдемо математичне формулювання другого закону термодинаміки для необоротних процесів.



Розглянемо замкнутий процес. Для прикладу тут використані змінні p, V (див. мал.). На ділянці 1-В-2 відбувається довільний необоротний (нестатичний) процес, а на ділянці 2-А-1 знову ж таки довільний, але статичний процес.

Спираючись на формулювання другого закону термодинаміки, можна довести нерівність:

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1-B-2} \frac{dQ}{T}, \quad (5)$$

яка і виражає собою математичне формулювання другого закону термодинаміки для довільних процесів.

Якщо нестатичний процес 1-В-2 є адіабатичним, то нерівність (5) співпадає з нерівністю (4). Якщо процес 1-В-2 квазістатичний (оборотний), то в (1) має місце знак рівності, і ми приходимо до результату, який випливає зі співвідношення $dQ = TdS$, що виражає другий закон термодинаміки для квазістатичних процесів.

§12. Термодинамічні потенціали

Запишемо другий закон термодинаміки у вигляді ($a_i = V$)

$$dU = TdS - pdV . \quad (1)$$

В якості незалежних змінних візьмемо S і V , так що стан системи визначається заданням S і V . Внутрішня енергія є функцією стану, і тому $U = U(S, V)$. Повний диференціал U в змінних S і V :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV . \quad (2)$$

Порівнюючи (1) і (2), отримаємо дві рівності:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V , \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S , \quad (3)$$

що дозволяють визначити температуру T і тиск p , які в змінних S і V грають роль термодинамічних сил, якщо відома в цих змінних функція стану $U = U(S, V)$. Формули (3) по структурі аналогічні формулі, що зв'язує в механіці силу і потенціальну енергію $\left(F_x = - \frac{\partial U}{\partial x} \right)$. Тому $U(S, V)$ називається термодинамічним потенціалом.

$$\text{З умови взаємності} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} , \quad (4)$$

використовуючи в (4) формули (3), можна отримати ще одне співвідношення між термодинамічними функціями:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V . \quad (5)$$

Функція стану U є термодинамічним потенціалом лише в змінних S, V . Але другий закон термодинаміки дозволяє ввести нові функції стану, які можуть відігравати роль термодинамічних потенціалів при іншому виборі незалежних змінних. Одна з них – ентальпія (див. §8):

$$H = U + pV = H(S, p) . \quad (6)$$

В ентальпії в якості незалежних змінних використані ентропія S і тиск p . Тоді

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \cdot dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \cdot dp . \quad (7)$$

З другого боку, з (1) і (6) випливає:

$$dH = dU + pdV + Vdp = Tds - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp . \quad (8)$$

Порівнюючи вирази (7) і (8), отримаємо: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p , \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S . \quad (9)$

Отже, H грає роль термодинамічного потенціалу в змінних S, p .

$$\text{Із співвідношення взаємності} \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} , \quad (10)$$

з урахування (9) знаходимо: $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p . \quad (11)$

В ізобаричному процесі ($dp=0$) зміна ентальпії дорівнює наданому системі теплу: $dH = TdS = dQ . \quad (12)$

Якщо в якості незалежних змінних взяти T, V , то термодинамічним потенціалом є вільна енергія:

$$F = U - TS = F(T, V) . \quad (13)$$

Дійсно, з другого закону термодинаміки отримаємо:

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV . \quad (14)$$

Порівнюючи цю рівність з виразом

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV , \quad (15)$$

отримаємо

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (16)$$

Підставляючи першу з цих рівностей в (13), отримаємо рівняння

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (17)$$

яке називають рівнянням Гіббса-Гельмгольца і яке зв'язує внутрішню і вільну енергії. Вільна енергія F відіграє велику роль в статистичній фізиці, оскільки через неї можна визначити більшість термодинамічних параметрів..

Зі співвідношення взаємності для функції F : $\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$ знайдемо ще одну важливу рівність:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (18)$$

Якщо в якості незалежних змінних взяти T і p , то термодинамічним потенціалом є функція

$$\Phi = H - TS = U + pV - TS = F + pV. \quad (19)$$

З урахуванням попередніх формул знайдемо:

$$d\Phi = -SdT + Vdp. \quad (20)$$

Звідси

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T, \quad (21)$$

а із співвідношення взаємності $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial V}$ випливає, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (22)$$

§13. Системи зі змінним числом частинок

До цієї пори розглядалися системи, в яких число частинок N мало задане стале значення. Якщо ж число частинок не є сталим, то N можна включити в число незалежних змінних параметрів, що визначають стан системи. В такому випадку в рівняння (10.12), що виражає другий закон термодинаміки (при незалежних змінних S, a_i, N), з'явиться додатковий доданок, який враховує зміну N :

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^N A_i(a_i, T, N)da_i + \mu(a_i, T, N)dN,$$

де

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, a_i}. \quad (1)$$

- так званий хімічний потенціал. Він визначає зміну внутрішньої енергії при зміні числа частинок на 1 при сталих значеннях S і a_i . Подібний же додатковий член з'явиться і в рівняннях (12.8), (12.4), (12.20), що виражають другий закон термодинаміки при виборі в якості незалежних змінних відповідно S, p, N ; N, T, V ; T, p, N :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dN, & dH &= TdS + Vdp + \mu dN, \\ dF &= -SdT - pdV + \mu dN, & d\hat{O} &= -SdT + Vdp + \mu dN. \end{aligned} \quad (2)$$

При цьому хімічний потенціал дорівнюватиме:

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p}. \quad (3)$$

Нарешті, відмітимо, що при змінному числі частинок в якості незалежної змінної можна розглядати не величину N , а визначений вище хімічний потенціал μ . Тоді, наприклад, в змінних V, T, μ замість вільної енергії потрібно ввести новий термодинамічний потенціал

$$\Omega(V, T, \mu) = F - \mu N, \text{ звідки } d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (4)$$

В цьому випадку число частинок N в системі виражається через Ω наступним чином:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (5)$$

Співвідношення, аналогічні (4), можна ввести і при іншому виборі незалежних змінних, наприклад, S, p, μ ; p, T, μ .

§14. Залежність термодинамічних функцій від числа частинок

Серед множини термодинамічних функцій можна виділити важливий клас так званих аддитивних термодинамічних функцій, які при зміні числа частинок змінюються пропорційно N . До таких функцій відносяться всі енергетичні характеристики: U, H, F, Φ , а також ентропія, тому що в енергетичній комбінації $S = \frac{U - F}{T}$ температура від числа частинок не залежить.

Зміні N відповідає зміна об'єму V , який пропорційний N , а середня густина числа частинок $n = N/V$ залишається при цьому незмінною. В зв'язку з тим, що в макроскопічних тілах $N \gg 1$, в багатьох випадках можливе спрощення. Це дозволяє використовувати так званий термодинамічний граничний перехід, коли :

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \text{ але } n = N/V = \text{const}. \quad (1)$$

Це наближення відповідає нехтуванню флуктуаціями (відхиленнями від середніх) для термодинаміки величин.

Із сказаного випливає, що введені вище енергетичні характеристики U, H, F, S, Φ (як функції відповідно N, S, V ; N, S, p ; N, T, V ; N, U, V ; N, p, T) повинні мати структуру [пам'ятаємо, що $H = H(S, p, N)$, $F = F(T, V, N)$, $S = S(U, V, N)$]:

$$\begin{aligned} U = U(S, V, N) &= N \cdot u \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right); & H = H(S, p, N) &= N \cdot h \left(\frac{S}{N}, p \right); \\ F = F(T, V, N) &= N \cdot f \left(T, \frac{V}{N} \right); & \Phi = \Phi(T, p, N) &= N \cdot \varphi(T, p). \end{aligned} \quad (2)$$

Тут враховано, що величини p, T не є аддитивними, та введено внутрішню енергію u , ентальпію h , вільну енергію f та термодинамічний потенціал φ , що припадають на одну частинку; аргументи цих функцій уже не є аддитивними.

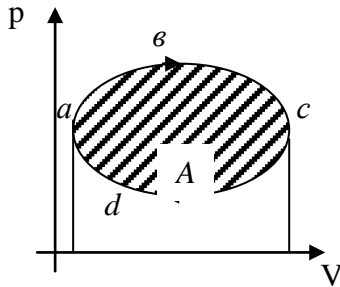
З формули (13.3) випливає, що $\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p} = \varphi(p, T)$, тобто, хімічний потенціал дорівнює термодинамічному потенціалу φ , припадає на одну

частинку. Звідси знаходимо корисні співвідношення, які знадобляться у майбутньому:

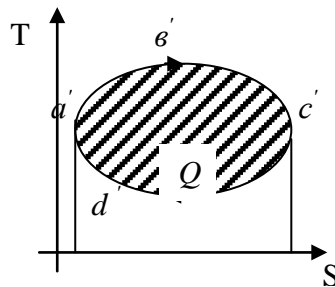
$$\Phi = N\mu(p,T) \text{ та } \mu = \Phi / N. \quad (3)$$

§15. Кругові процеси

Розглянемо на pV -площині оборотний (рівноважний) круговий процес (цикл) – мал. 1, і нехай точка, що зображує стан речовини (газу) обходить цикл в напрямку часової стрілки.



Мал. 1.



Мал. 2.

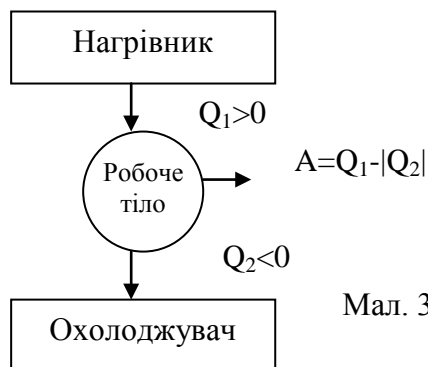
На ділянці abc газ розширюється і згідно з $A = \int pdV$ виконує позитивну роботу, яка вимірюється площею, що лежить під кривою abc . На ділянці cda газ стискується зовнішніми

силами, і ці сили здійснюють від'ємну роботу, яка вимірюється (по абсолютній величині) площею, що лежить під кривою cda . При обраному напрямку обходу після завершення циклу ми отримуємо вигаши в роботі $A = \oint pdV$, який вимірюється площею фігури, обмеженої циклом $abcda$.

Розглянемо той же круговий процес на площині TS (мал.2). Він зображується замкнутою фігурою $a'b'c'da'$. Припустимо, що зображуюча точка пробігає цикл так само, як і на pV -площині, в напрямку часової стрілки (протилежне припущення привело б нас до протиріччя). Тоді на ділянці $a'b'c'$ ентропія зростає і згідно з $Q_1 = \int_{s_1}^{s_2} Tds$ на цій ділянці тепло підводиться до газу,

причому кількість тепла, підведеного до газу, вимірюється площею, що лежить під кривою $a'b'c'$. На ділянці $c'da'$ ентропія газу зменшується, і тепло відводиться від газу. Ця кількість тепла за абсолютною величиною вимірюється площею, що лежить під кривою $c'da'$. В результаті обходу повного циклу газ отримує надлишок тепла, який вимірюється площею фігури Q , обмеженої кривою $a'b'c'da'$.

Згідно з першим законом термодинаміки $\oint dQ = \oint dU + \oint dA$. Оскільки



Мал. 3.

внутрішня енергія є функцією стану газу, то $\oint dU = 0$, тому

$$Q = A, \quad (1)$$

тобто площі циклів на pV і TS площинах повинні бути однакові.

Отже, круговий процес в напрямку часової стрілки являє собою схему роботи будь-якої теплової машини -

пристрою, що яка перетворює тепло в роботу (мал. 3). Робоче тіло отримує від нагрівника кількість тепла Q_1 , частину цього тепла $Q_2 = -|Q_2| < 0$ віддає

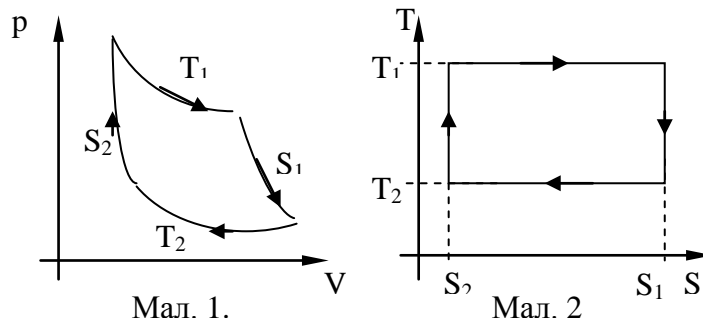
охолоджувачу, а різницю $Q_1 - |Q_2|$ перетворює в роботу. З формули (1) випливає, що якщо $Q=0$, то $A=0$. Отже, неможливо побудувати теплову машину, яка б давала виграш в роботі без притоку енергії ззовні (так званий “вічний двигун першого роду”).

Очевидно, коефіцієнт корисної дії теплової машини доцільно визначити як відношення роботи A до отриманої від нагрівача кількості тепла Q_1 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1. \quad (2)$$

§16. Цикл Карно. ККД довільного циклу

Розглянемо в якості прикладу так званий цикл Карно, що складається з двох адіабат і двох ізотерм (мал. 1 і 2). Відмітимо, що в той час, як на pV -площині форма циклу залежить від сорту газу, цикл Карно на TS -площині має універсальну форму прямокутника для любых термодинамічних систем, з сторонами, паралельними координатним осям.



Обчислимо ККД оборотного циклу Карно. Згідно з формулою $Q = \int Tds$

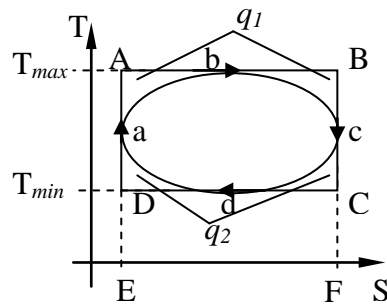
маємо для ізотерми T_1 : $Q_1 = T_1(S_1 - S_2)$, а для ізотерми T_2 : $|Q_2| = T_2(S_1 - S_2)$, звідки

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3)$$

Звідки випливає:

1. ККД циклу Карно не залежить від вибору робочої речовини.
2. ККД циклу Карно суттєво залежить від відношення температур нагрівача і холодильника і не залежить від деталей конструкції теплової машини. Чим менше відношення T_2/T_1 , тим більше ККД.
3. ККД циклу Карно завжди менше 1 і наближається до 1 тільки при $T_2 \rightarrow 0$.

Розглянемо тепер довільний рівноважний цикл $abcd$ (див. мал. 3). Опишемо навколо нього цикл Карно $A B C D$.



Мал. 3

Позначимо суму площ фігур aAb і bBc через q_1 , а суму площ cCd і dDa через $|q_2|$. Маємо, по визначенню ККД для циклу Карно:

$$\eta_c = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}, \quad (4)$$

де Q_1 зображується площею прямокутника ABFE, а $|Q_2|$ - площею прямокутника DCFE. Для циклу $abcda$ маємо:

$$\eta = \frac{Q_1' - |Q_2'|}{Q_1'} = \frac{Q_1 - q_1 - |Q_2 + q_2|}{Q_1 - q_1} = \frac{Q_1 - q_1 - |Q_2| - |q_2|}{Q_1 - q_1}. \quad (5)$$

Підставивши в чисельник останнього виразу згідно з (4) $Q_1 - |Q_2| = \eta_c Q_1$, отримаємо:

$$\eta = \frac{\eta_c Q_1 - q_1 - |q_2| - \eta_1 q_1 + \eta_1 q_1}{Q_1 - q_1},$$

звідки

$$\eta = \eta_c - \frac{q_1}{Q_1 - q_1} (1 - \eta_c) - \frac{|q_2|}{Q_1 - q_1} \leq \eta_c.$$

Оскільки другий і третій доданки правої частини від'ємні ($\eta_c < 1$), то $\eta \leq \eta_c$, причому рівність має місце тільки при $q_1 = q_2 = 0$, тобто для циклу, що повністю співпадає з циклом Карно.

Раніше ми переконались, що $\eta_c < 1$, тому і для інших циклів $\eta < 1$. Звідси випливає одне з класичних формулювань другого начала термодинаміки: неможливо побудувати вічний двигун II роду, тобто таку періодично діючу машину, яка б перетворювала б все тепло, отримане від нагрівання, в роботу (мала б ККД рівний 1).

§17. Принцип Нернста

На основі аналізу великого експериментального матеріалу Нернст (1906 р.) прийшов до висновку, що ентропія будь-якої рівноважної термодинамічної системи при $T=0$ є величиною сталою, не залежною ні від яких змінних параметрів (тиску, об'єму, напруженості полів і т.д.). Це твердження отримало назву принципу Нернста, або третього начала термодинаміки. В багатьох випадках ця стала виявляється рівною 0, тому принцип Нернста формулюють у більш визначеній формі, запропонованій Планком:

$$S|_{T=0} = 0 \quad (1)$$

хоч це формулювання і не є універсальним.

З теореми Нернста випливає ряд важливих наслідків:

1. Будь-яка теплоємність системи при $T = 0$ обертається в нуль. Дійсно, ентропія при температурі, близькій до 0, може бути представлена у вигляді:

$$S(T) = S(0) + A(x) \cdot T^n, n > 0$$

де $S(0)$ – стала, яка не залежить ні від яких змінних параметрів, x – параметр, який вважається сталим при обчисленні теплоємності (V , p і т.д.). Згідно з

формулою $C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x$ маємо

$$C_x = nA(x)T^{n-1} \text{ і, отже, } C_x(0) = 0. \quad (2)$$

2. Коефіцієнт об'ємного розширення при $T=0$ обертається в 0:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0. \quad (3)$$

Дійсно, використовуючи співвідношення (12.22):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (4)$$

де враховано, що при $T=0$ ентропія S не залежить від значень термодинамічних параметрів.

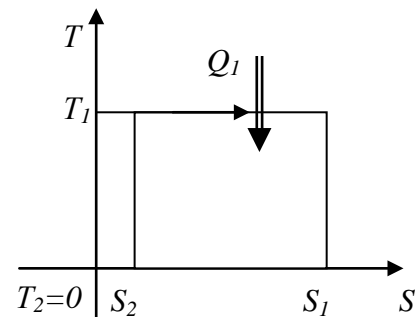
3. Аналогічним шляхом можна показати, що термічний коефіцієнт тиску $(\partial p / \partial T)_v$ обертається в 0 при $T=0$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0. \quad (5)$$

4. Недосяжність абсолютного нуля. Теорему Нернста часто називають принципом недосяжності абсолютного нуля з наступної причини. Уявимо собі цикл Карно, у якого холодильник має температуру $T_2=0$. Для такої оборотної машини повна зміна ентропії в циклі дорівнювала б її зміні на ділянці ізотермічного нагрівання $T=T_1$:

$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$, тому що ділянка ізотермічного

охолодження $T=T_2=0$ являє собою ізоентропу $S=0$ і решта процесів є ізоентропічними. Але, з іншого боку, повна зміна ентропії в циклі завжди дорівнює 0, так як ентропія є однозначною функцією стану: $\Delta S = \oint dS = 0$.



Виявлене протиріччя ($Q_1 \neq 0$) доказує недосяжність нульової ізотерми $T=0$, яка одночасно є ізоентропою (адіабатою) з $S=0$ або $S = const$. Доказаний наслідок, звичайно, не забороняє наближатись до точки $T = 0$ як завгодно близько.

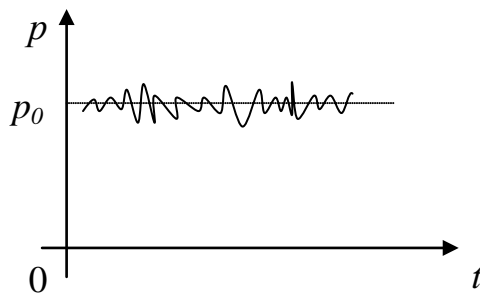
Статистичне обґрунтування принципу Нернста буде приведено в пізніше.

МОДУЛЬ 2. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

§18. Макроскопічні і мікроскопічні стани

Макроскопічні тіла складаються з величезного числа атомів і молекул. В кількох грамах речовини число молекул по порядку величини складає 10^{23} (в 1 молі речовини кількість молекул дорівнює числу Авогадро: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

Як властивості, так і стан макроскопічного тіла визначаються характером взаємодії і руху його складових частинок. Отже, значення любого термодинамічного параметра повинно якимось бути пов'язаним з рухом молекул або атомів тіла. Цей зв'язок легко зрозуміти на прикладі тиску газу на стінки посудини. Нехай газ перебуває в закритій посудині. Манометр буде показувати певний тиск p_0 . Як виникає тиск з мікроскопічної точки зору? При ударі якої-небудь молекули об стінку вона протягом малого проміжку часу діє на стінку з деякою силою. В результаті великого числа таких ударів сила, що діє з боку молекул на 1 см^2 стінки, тобто тиск, буде надзвичайно швидко мінятися з часом, приблизно так, як показана на малюнку.



Але цей ефект, викликаний ударами окремих молекул, не помічається при спостереженні. Манометр реєструє середню по часу силу, яка діє на мембрану. Через те, що ударів об стінку дуже багато, це середнє значення виявляється цілком визначеною величиною, незважаючи на невеликі коливання тиску.

Тиск газу в кожен момент залежить від координат і імпульсів молекул газу. Він міняється з часом саме тому, що змінюються ці величини. Тиск як макроскопічний параметр, таким чином, є не що інше, як середнє по часу від деякої функції координат і імпульсів всіх молекул. Цей висновок є цілком загальним: значення термодинамічного параметру в стані термодинамічної рівноваги є середнім по часу від відповідної цьому параметру функції координат та імпульсів частинок системи:

$$\bar{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(q(t), p(t)) dt. \quad (1)$$

Параметри, які залежать від координат і імпульсів молекул системи, називаються внутрішніми на відміну від зовнішніх параметрів, які залежать від координат тіл, зовнішніх по відношенню до досліджуваної системи.

Отже, термодинамічні параметри, які є макроскопічними характеристиками стану речовини, можуть бути знайденими шляхом усереднення по часу деяких функцій координат і імпульсів всіх частинок системи. Але для цього треба знати залежність координат і імпульсів всіх мікрочастинок від часу, тобто розв'язати задачу про рух величезного числа частинок. Це вимагає розв'язання для кожної частинки рівняння Ньютона. Але механіка Ньютона добре пристосована для описання руху тільки

невеликої кількості частинок або тіл. Якщо ж число частинок чи тіл досягає мільйонів, мільярдів і т. д., тоді чисто механічний підхід взагалі втрачає зміст. Постановка задачі (визначення початкових положень і імпульсів частинок) і розв'язання диференційних рівнянь Ньютона для макроскопічних тіл виявляються неможливими. В цій ситуації не допоможуть ніякі ЕОМ. Стан макроскопічного тіла, заданий з допомогою координат і імпульсів його складових частинок, називають мікроскопічним станом, тоді як термодинамічні параметри задають макроскопічний стан тіла. Виявляється, що для опису властивостей макроскопічних тіл та процесів з їх участю, які спостерігаються на досліді, не вимагають знати мікроскопічний стан системи. Важливо знати не поведінку окремих молекул, а середній результат, до якого приводить їх сукупний рух. Цей середній результат дозволяє передбачити статистична механіка, яка вивчає (статистичні) закономірності поведінки систем з великим числом частинок.

Очевидно, що кожному мікроскопічному стану відповідає певний макроскопічний стан. Але одному і тому ж макроскопічному стану може відповідати величезне число мікроскопічних станів. Наприклад, ні тиск, ні температура газу в стані термодинамічної рівноваги не змінюються, але молекули, з яких складається газ, неперервно рухаються, і мікроскопічні стани системи неперервно змінюють один одного. Будь-який макроскопічний стан має місце тому, що за ним стоїть деякий мікро стан, обумовлений реальністю молекул і їх поведінкою в сукупності.

§19. Статистичні ансамблі і функція розподілу

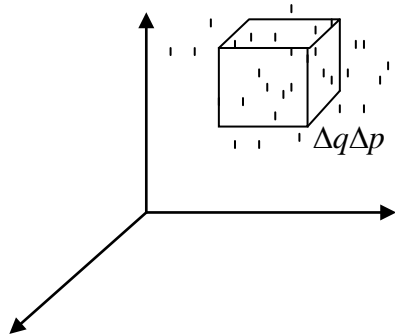
Основна ідея статистичної фізики полягає в тому, щоб замість точного визначення координат і імпульсів кожної частинки в кожен момент часу, що необхідно для визначення часових середніх, шукати ймовірність того, що система перебуває в певному мікроскопічному стані, тобто має певні координати і імпульси всіх частинок. Знайдену ймовірність мікростану можна використовувати для обчислення статистичних середніх. Задача полягає в дослідженні макроскопічної системи, яка знаходиться в певних зовнішніх умовах. Координати і швидкості частинок слід розглядати як випадкові величини.

Уявимо собі, що є N копій досліджуваної системи, абсолютно тотожних з нею в макроскопічному відношенні: всі вони перебувають в однакових зовнішніх умовах, мають одноковий склад і будову. Така уявна сукупність тотожних, не взаємодіючих між собою систем, називається ансамблем Гіббса. Різні системи ансамблю відрізняються одна від одної мікростанами. Будемо вважати, що в ансамблі представлені всі можливі мікроскопічні стани, сумісні з даними зовнішніми умовами. Такий ансамбль буде представляти реальну систему в такому розумінні: в кожен даний момент мікростан реальної системи є визначеним. З часом внаслідок руху частинок мікростани змінюють один одного. Ансамбль складається з систем з усіма можливими значеннями координат і імпульсів частинок, доступних для реальної системи в процесі її еволюції в часі. Сукупність систем ансамблю – це сукупність “миттєвих мікрофотографій” реальної системи в різні моменти часу.

Наочно, геометрично ансамбль можна зобразити з допомогою фазового

простору, який являє собою багатовимірний простір всіх координат і імпульсів всіх частинок системи. Якщо n - число частинок в системі, то кожній точці такого простору відповідає $6n$ чисел, оскільки стан кожної частинки визначається трійкою координат x, y, z і трійкою компонентів імпульсів p_x, p_y, p_z . Відповідно число “взаємно перпендикулярних” осей даного простору дорівнює $6n$. Такий простір і називається фазовим. Кожен мікро стан системи в фазовому просторі зобразиться однією точкою, оскільки задання точки фазового простору означає задання координат і імпульсів всіх частинок системи. При зміні мікро стану системи ця точка рухається вздовж лінії, яка називається фазовою траєкторією. Отже, кожна уявна копія реальної системи в ансамблі Гіббса зобразиться точкою фазового простору, а весь ансамбль як деякий розподіл точок в фазовому просторі. Цей розподіл еквівалентний заданню ансамбля.

Виділимо у фазовому просторі малий елемент $6n$ -вимірного фазового об'єму $\Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_{3n} \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_{3n}$, який скорочено позначимо через $\Delta q \Delta p$,



розуміючи під q сукупність координат всіх частинок, а під p - сукупність проєкцій їх імпульсів. Нехай ΔN - число мікро станів, зображених точками в цьому об'ємі, тобто число систем в ансамблі, координати і імпульси частинок яких лежать в інтервалах від q до $q + \Delta q$ і від p до $p + \Delta p$. Повне число систем в ансамблі дорівнює N . Тоді ймовірність даного мікро стану системи, тобто ймовірність того, що координати і імпульси молекул лежать в заданому інтервалі, визначиться так:

$$\Delta w = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N}{N}. \quad (1)$$

Ймовірність стану Δw є, таким чином, відношення числа систем ансамблю, реалізуючих даний мікро стан, до повного числа систем в ансамблі. Але ймовірність стану в загальному випадку пропорційна виділеному фазовому об'єму $\Delta q \Delta p$ і густині розподілу точок, зображуючих стани систем ансамбля в фазовому просторі. Густина розподілу (число точок на одиницю об'єму фазового простору), віднесене до повного числа систем в ансамблі N , називається функцією розподілу систем і позначається $f(q, p)$. Таким чином:

$$f(q, p) = \frac{\Delta w}{\Delta q \Delta p} \Rightarrow \Delta w = f(q, p) \Delta q \Delta p. \quad (2)$$

Оскільки ймовірність знайти систему в будь-якому мікро стані дорівнює 1 як ймовірність достовірної події, то підсумовування ймовірностей (2) всіх можливих станів дає умову нормування функції розподілу довільної системи:

$$\int f(q, p) dq dp = 1. \quad (3)$$

Суть методу статистичної фізики полягає в заміні обчислення середніх по часу для реальної системи обчисленням статистичних середніх по ансамблю Гіббса, які визначаються як середні арифметичні по сукупності

систем. Рівність середніх по часу і статистичних середніх складає зміст так званої ергодичної гіпотези, яка є основним постулатом статистичної фізики. Тоді середнє значення будь-якої фізичної величини $F(q, p)$, яка є функцією координат і імпульсів частинок, визначається за формулою:

$$\bar{F} = \int F(q, p) f(q, p) dq dp. \quad (4)$$

§20. Мікроканонічний розподіл Гіббса

Умови, в яких перебувають досліджувані статистичною фізикою системи, в основному бувають двох типів: або дана система є повністю ізольованою від впливу оточуючого середовища, або вона зазнає з його боку певного впливу: до неї підводиться або відбирається енергія. Перший випадок зустрічається рідко і у чистому вигляді навряд чи може бути реалізований. Другий випадок найпростіше реалізується, якщо ми виділимо підсистему – макроскопічну частину деякої системи, не ізолюючи її від іншої частини.

Відповідно до цих двох випадків Гіббс розглянув 2 типи статистичних ансамблів. До першого типу він відніс ансамблі, що складаються з тотожних систем з практично рівними енергіями. Для цих ансамблів

$$\tilde{E} = const, \text{ або } H(q, p) = \tilde{E} = const,$$

а у фазовому просторі цими ансамблями відповідають точки деякої гіперповерхні $H(q, p) = const$. Такі ансамблі відображають властивості ізольованої системи і названі Гіббсом мікроканонічними ансамблями.

Ансамблі другого типу складаються із систем, що обмінюються енергією з деякою обширною системою, запас енергії якої настільки великий, що практично не змінюється при такому обміні. Велика система називається термостатом. В цьому випадку різні системи ансамблю можуть мати різні енергії. Таким ансамбль називають канонічним.

Знайдемо функцію розподілу мікростанів у випадку ізольованої (замкнутої) системи. Для неї функція розподілу $f(q, p)$ відмінна від нуля тільки на гіперповерхні сталої енергії. Оскільки для $f(q, p)$ повинна виконуватись умова нормування: $\int f(q, p) dq dp = 1$, а гіперповерхня сталої енергії $H(q, p) = \tilde{E}$ має розмірність на 1 менше, ніж фазовий простір, то $f(q, p)$ повинна обертатись в ∞ при $H(q, p) = \tilde{E}$. Це можна записати за допомогою δ -функції Дірака:

$$f(q, p) = C \delta[H(q, p) - \tilde{E}], \quad (1)$$

де C – стала, яка визначається із умови нормування, а саме:

$$C \int \delta[H(q, p) - \tilde{E}] dp dq = 1 \Rightarrow C = \left[\int \delta[H(q, p) - \tilde{E}] dp dq = 1 \right]^{-1} \equiv 1/\Omega(\tilde{E}). \quad (2)$$

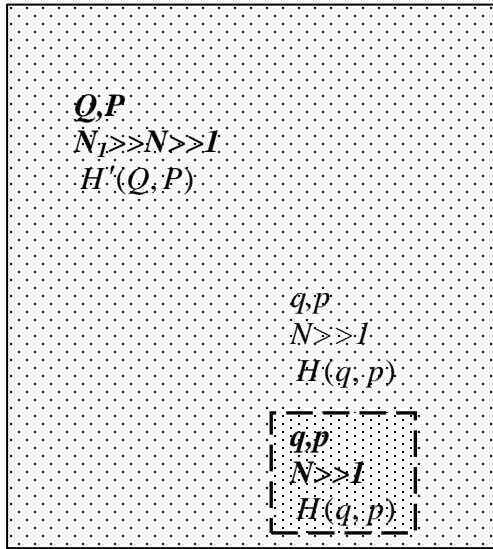
Величина $\Omega(\tilde{E})$ - площа гіперповерхні у фазовому просторі, виділеної умовою сталості енергії. Використовуючи це позначення, для функції розподілу можна записати:

$$f(q, p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \delta[H(q, p) - \tilde{E}]. \quad (3)$$

Цей результат називають мікроканонічним розподілом Гіббса.

§21. Канонічний розподіл Гіббса

Розглянемо незамкнуту систему, тобто таку, яка може обмінюватись енергією з оточуючими тілами. Будемо вважати цю систему як малу частину (але макроскопічну, тобто $N \gg I$) великої системи ($N_I \gg N$). Цю велику



систему називають термостатом. Будемо вважати, що сам термостат є замкнутою, тобто ізольованою системою, тому до нього можна застосувати мікроданонічний розподіл Гіббса. Отже, повна енергія термостата, яка дорівнює сумі енергій підсистеми $H(q, p)$ та іншої частини системи $H'(Q, P)$, зберігається:

$\tilde{E} = H(q, p) + H'(Q, P) = \text{const}$, а мікроданонічний розподіл Гіббса для всієї системи:

$$f(q, p; P, Q) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \delta[H(q, p) + H'(Q, P) - \tilde{E}].$$

Для того, щоб знайти функцію розподілу підсистеми, тобто знайти ймовірність того, що координати і імпульси лежать у елементі (dq, dp) фазового об'єму, необхідно проінтегрувати цей вираз по всім значенням координат і імпульсів усіх частинок термостата Q і P , тобто

$$f(q, p) = \int f(q, p; P, Q) dQ dP = \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \int \delta[H(q, p) + H'(Q, P) - \tilde{E}] dQ dP.$$

Інтегрування по фазовому об'єму термостата зведемо до інтегрування по частинам цього об'єму, які лежать між шарами, обмеженими гіперповерхнями з енергіями термостата E' і $E' + dE'$. Це інтегрування зведеться до інтегрування по E' :

$$f(q, p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \int \delta[H(q, p) + H'(Q, P) - \tilde{E}] dQ dP = \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \int_0^{\tilde{E}} \delta[H(q, p) + E' - \tilde{E}] \Omega'(E') dE',$$

де $\Omega'(E') dE'$ фактично дорівнює числу станів у шарі з енергією від E' до $E' + dE'$. Використовуючи властивість δ -функції:

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = \begin{cases} f(x_0), & \text{якщо } x_0 \in [a, b] \\ 0, & \text{якщо } x_0 \notin [a, b] \end{cases}$$

ми отримаємо: $f(q, p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \Omega'(\tilde{E} - H(q, p))$.

Якщо підсистема набагато менше термостата, то її середня енергія $H(q, p) \ll \tilde{E}$ всієї енергії в цілому і функцію Ω' можна розкласти в ряд по ступеням малості $H(q, p)$. Поступимо наступним чином:

$$\Omega'(\tilde{E} - H(q, p)) = \exp[\ln \Omega'(\tilde{E} - H(q, p))] \cong \exp[\ln \Omega'(\tilde{E}) - H(q, p) \frac{d \ln \Omega'(\tilde{E})}{d \tilde{E}} + \dots].$$

Позначимо $\frac{1}{\theta} = \frac{d \ln \Omega'(\tilde{E})}{d \tilde{E}}$ (1)

і назвемо θ модулем канонічного розподілу. Тоді остаточно будемо мати:

$$f(q, p) = \frac{1}{\Omega(\tilde{E})} \exp \left[\ln \Omega'(\tilde{E}) - H(q, p) / \theta \right] = \frac{\Omega'(\tilde{E})}{\Omega(\tilde{E})} \exp \left[-\frac{H(q, p)}{\theta} \right] = C e^{-H(q, p) / \theta},$$

де $C = \frac{\Omega'(\tilde{E})}{\Omega(\tilde{E})}$. Сталу C ми визначимо з умови нормування:

$$\int f(q, p) dq dp = C \int e^{-H(q, p) / \theta} dq dp = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\int e^{-H(q, p) / \theta} dq dp} = \frac{1}{Z},$$

де позначення

$$Z = \int e^{-H(q, p) / \theta} dq dp$$

називається канонічним інтегралом або інтегралом станів; він є визначеним інтегралом по всім станам і величиною скінченою. Z не залежить від вибраного стану ансамблю, а відноситься до всього ансамблю. Зручно покласти

$$Z = \exp \left(-\frac{F}{\theta} \right), \quad F = -\theta \ln Z, \quad (2)$$

де F називають вільною енергією системи. Тепер остаточно функція розподілу канонічного ансамблю набуває вигляду:

$$f(q, p) = \frac{e^{-H(q, p) / \theta}}{Z} = e^{(F - H(q, p)) / \theta}. \quad (3)$$

Цей вираз називають канонічним розподілом Гіббса.

§22. Статистична температура

Температура є найважливішим поняттям у термодинаміці і являє собою параметр стану. Найбільш загальним твердженням термодинаміки при характеристиці стану будь-якого тіла є вказівка, що це тіло володіє деякою температурою. Деякі вчені називають це нульовим началом термодинаміки.

Поняття температури вводиться на основі властивостей “об’єднання” та “розділення” в процесі обміну енергією, що відбувається між окремими тілами (див. §6). Якщо при об’єднанні двох тіл в одне шляхом дотикання потік енергії дорівнює нулю, то ми вважаємо що температура обох тіл однакова, і якщо тіло було у тепловій рівновазі до цього досліду, то остання зберігається після досліду.

Введемо статистичний аналог температури. Нехай система A належить до ансамблю з m степенями вільності і перебуває у рівновазі при канонічному розподілі по станам. Для неї ймовірність стану, згідно § 21, дорівнює

$$dw_A = \exp \left(\frac{F_A - H_A}{\theta_A} \right) dp_A dq_A, \quad (1)$$

де H_A – енергія системи A , $dp_A dq_A = dp_1 dq_1 \dots dp_m dq_m$.

Друга система B нехай належить ансамблю систем з n степенями вільності і при рівновазі і канонічному розподілі по станам для неї ймовірність дорівнює

$$dw_B = \exp \left(\frac{F_B - H_B}{\theta_B} \right) dp_B dq_B, \quad (2)$$

де знову H_B – енергія системи B , $dp_B dq_B = dp_{m+1} dq_{m+1} \dots dp_{m+n} dq_{m+n}$.

Припустимо, що модуль канонічного розподілу обох систем однаковий:

$\theta_A = \theta_B = \theta$. Обидві системи перебувають у рівновазі по визначенню канонічного розподілу. Об'єднаємо тепер обидві системи А і В в одну систему С, яка тепер буде мати $m + n$ степенів вільності, і для неї ймовірність стану з енергією $H_A + H_B$ буде дорівнювати добутку ймовірностей, оскільки обидві системи незалежні, тобто

$$dw_{A+B} = dw_A dw_B = \exp\left(\frac{(F_A + F_B) - (H_A + H_B)}{\theta}\right) dp_A dq_A dp_B dq_B. \quad (3)$$

Розглядаючи комбінований ансамбль С, в якому системи утворюються поєднаннями канонічної системи А з системою В, ми бачимо з формули (3), що цей ансамбль теж є канонічним. Це видно з виразу:

$$dw_C = dw_A dw_B = \exp\left(\frac{F_C - H_C}{\theta}\right) dp_C dq_C, \quad (4)$$

де $F_C = F_A + F_B$, $H_C = H_A + H_B$, $dq_C dp_C = dq_A dp_A dq_B dp_B$.

Отже, при об'єднанні систем А і В рівновага не порушується. Можна показати, що і при слабкій взаємодії систем з однаковим модулем θ , які були до об'єднання у рівновазі, нова система залишається у рівновазі.

Навпаки, якщо тепер взяти системи А і В при різних θ , то при об'єднанні отриманий ансамбль вже не буде канонічним, тому що тепер

$$dw_C = \exp\left(\frac{F_A - H_A}{\theta_A} + \frac{F_B - H_B}{\theta_B}\right) dp_A dq_A dp_B dq_B.$$

Отримана система не буде перебувати у рівновазі, і в ній має місце обмін енергією. Можна показати, що від системи з більшим модулем θ енергія передається до системи з меншим модулем, тобто має місце потік енергії. Передача енергії буде відбуватись до тих пір, поки не наступить вирівнювання модулів, і тоді комбінований ансамбль знову стане канонічним і буде перебувати у рівновазі.

На основі цих міркувань приходимо до висновку, що модуль канонічного розподілу θ має всі властивості, аналогічні властивостям абсолютної температури, хоча і не дорівнює їй. Дійсно:

1) Модуль θ завжди додатний, як видно з його визначення, і в цьому відношенні він подібний абсолютній температурі.

2) При дотиканні двох систем з однаковим модулем, які перебували перед цим у рівновазі, остання зберігається і після дотикання.

3) При дотиканні систем з різними модулями, які перебували перед цим у рівновазі, ансамбль втрачає свої канонічні властивості, починається перехід частини енергії від системи з більшим модулем до системи з меншим модулем.

Такими ж властивостями володіє і абсолютна температура. Відмітимо також, що θ є однозначною функцією стану, як це видно з визначення самого канонічного розподілу по станам, і відноситься до всього даного ансамблю систем. Все це в цілому змушує вважати модуль канонічного розподілу θ статистичним аналогом абсолютної температури, і тому θ називають статистичною температурою. Пізніше буде показано, що модуль розподілу θ пропорційний абсолютній температурі з деяким коефіцієнтом пропорційності, який дорівнює сталій Больцмана:

$$\theta = kT, \quad k = 1,37 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}. \quad (5)$$

Зрозуміло, що якщо система складається з малого числа частинок, то поняття “температури” стає неточним, а для однієї частинки (молекули) воно взагалі втрачає зміст. Поняття температури завжди має на увазі систему з дуже великим числом ступенів вільності.

Таким чином, поняття температури у фізиці трансформується, стаючи більш загальним. В елементарній фізиці температура розглядається як величина, яка характеризує тепловий стан тіла, “ступінь нагрітості”. В загальній фізиці (термодинаміці) вводять температуру як функцію стану і вводять абсолютну шкалу температур. В молекулярно-кінетичній теорії температура зв’язана з середньою кінетичною енергією молекул газу. В статистичній фізиці вводиться модуль канонічного розподілу, який має своїм аналогом абсолютну температуру і визначає розподіл енергії в системі тіл.

Враховуючи (5), канонічний розподіл Гіббса приймає вигляд:

$$f(q, p) = \frac{e^{-H(q,p)/kT}}{Z} = e^{(F-H(q,p))/kT}. \quad (6)$$

§23. Статистичний зміст термодинамічних функцій

Знаючи функцію розподілу $f(q, p)$, можна обчислити термодинамічні функції, що характеризують стан системи. Функція Гамільтона, з допомогою якої визначають термодинамічні функції, залежить від будови речовини і сил, що діють між атомами і молекулами розглядуваної системи.

Закони термодинаміки також безпосередньо впливають з основних положень статистичної механіки. Але ці закони вже не залежать від виду функції Гамільтона, а є загальними для всіх тіл і станів речовини. Статистична термодинаміка ставить на меті обґрунтування законів термодинаміки.

Внутрішня енергія U з статистичної точки зору являє собою просто середнє значення енергії, обчислене за формулою (19.4)

$$U = \bar{H} = \int H(q, p) f(q, p) dq dp \quad (1)$$

за допомогою функції розподілу Гіббса (22.6).

Перший закон термодинаміки може бути отриманий шляхом обчислення приросту внутрішньої енергії (1) при зміні термодинамічних параметрів:

$$dU = d \int H(q, p) f(q, p) dq dp = \int dH(q, p) f(q, p) dq dp + \int H(q, p) df(q, p) dq dp. \quad (2)$$

Проаналізуємо ці доданки. Енергія системи $H(q, p)$ складається з кінетичної і потенціальної енергії частинок. При цьому кінетична енергія залежить від узагальнених імпульсів p_1, p_2, \dots частинок системи, тоді як потенціальна енергія залежить від узагальнених координат q_1, q_2, \dots . Але при зовнішньому впливі на досліджувану систему її потенціальна енергія залежить не тільки від внутрішніх параметрів, але змінюється також в залежності від зовнішніх параметрів за рахунок дії зовнішніх сил, так що повна енергія H взагалі залежить як від внутрішніх, так і від зовнішніх параметрів:

$$H = E_{kin}(p_1, p_2, \dots) + V(q_1, q_2, \dots; a_1, a_2, \dots), \quad (3)$$

де a_i - зовнішні параметри. Подібно до того, як в класичній механіці похідні

$F_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ визначають проекції сил, що діють на частинки, визначимо мікроскопічні (залежні від q і p) сили, що відповідають зовнішнім параметрам a_i :

$$A_i^{(M)} = -\frac{\partial H}{\partial a_i}. \quad (4)$$

Термодинамічні сили A_i визначатимуться тоді як середні від мікроскопічних сил:

$$A_i = A_i^{(M)} = \int A_i^{(M)}(q, p, a) f(q, p) dq dp = -\int \frac{\partial H}{\partial a_i} f dq dp. \quad (5)$$

Термодинамічні сили визначають роботу, яку виконує система при зміні зовнішніх параметрів:

$$\delta A = \sum A_i da_i. \quad (6)$$

Повернемося до рівності (2) і розглянемо перший доданок, представивши диференціал:

$$dH = \sum_i \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i = -\sum_i A_i^{(M)} da_i. \quad (7)$$

Враховуючи тепер (5-7), робимо висновок, що перший доданок в правій частині (2) дорівнює роботі термодинамічних сил A_i :

$$\int dH(q, p) f(q, p) dq dp = -\int \sum_i A_i^{(M)} da_i f(q, p) dq dp = -\sum_i A_i da_i = -\delta A.$$

Внаслідок цього вираз (2) можна переписати у вигляді:

$$dU = -\delta A + \int H(q, p) df(q, p) dq dp. \quad (8)$$

Порівнюючи (8) з першим законом термодинаміки $dU = dQ - dA$, знаходимо статистичне визначення кількості переданого тепла:

$$\delta Q = \int H(q, p) df(q, p) dq dp. \quad (9)$$

Таким чином, δQ - та частина внутрішньої енергії, яка визначається не роботою термодинамічних сил A_i , а зміною функції розподілу $df(q, p, a, T)$ внаслідок зміни термодинамічних змінних a_i, T .

Вираз (5) можна спростити, якщо скористатись функцією розподілу Гіббса в формі (19.6):

$$\begin{aligned} \bar{A}_i &= -\int \frac{\partial H}{\partial a_i} e^{(F-H)/\theta} dq dp = -e^{F/\theta} \int e^{-H/\theta} \frac{\partial H}{\partial a_i} dq dp = e^{F/\theta} \frac{\partial}{\partial a_i} \int e^{-H/\theta} \theta dq dp = \\ &= \left[\int e^{-H/\theta} dq dp = Z = e^{-F/\theta} \right] = e^{F/\theta} \frac{\partial e^{-F/\theta}}{\partial a_i} \theta = -e^{F/\theta} \frac{\partial F}{\partial a_i} e^{-F/\theta} = -\frac{\partial F}{\partial a_i}. \end{aligned} \quad (10)$$

Порівнюючи цей результат з (9.10), можемо тепер зробити висновок, що величина

$$F = -\theta \ln Z = -kT \ln Z, \quad (11)$$

введена в §19, дійсно виявляється вільною енергією системи, і $\theta = kT$.

Робота термодинамічних сил в системі дорівнює

$$\delta A = \sum_i A_i da_i = -\sum_i \frac{\partial F}{\partial a_i} da_i = -dF|_{T=const}. \quad (12)$$

Отже, вільна енергія F вимірюється роботою, яку може виконати система при ізотермічній зміні стану. Навпаки, робота зовнішніх сил супроводжується

збільшенням вільної енергії системи:

$$\delta W = -\delta A = dF \Big|_{T=\text{const}} . \quad (13)$$

§24. Статистичне обґрунтування другого закону термодинаміки

Припускаємо, що в статистичній теорії кількість переданого тепла dQ зв'язана з функцією розподілу $f(q, p)$ співвідношенням (23.9)

$$\delta Q = \int H \cdot dfdqdp . \quad (1)$$

Покажемо, що, використовуючи конкретний вид для функції розподілу - канонічний розподіл Гіббса (22.6) $f = e^{(F-H)/kT}$, можна представити формулу (1) у вигляді $\delta Q = TdS$. Тим самим ми отримаємо формулювання другого закону термодинаміки для квазістатичних процесів, виходячи з статистичної теорії рівноважного стану.

$$\text{Знайдемо зміну інтегралу стану } Z = \int e^{-H/kT} dqdp = e^{-F/kT} : \quad (2)$$

$$\begin{aligned} dZ &= d \int e^{-H/kT} dqdp = \int de^{-H/kT} dqdp = \int e^{-H/kT} d \left(-\frac{H}{kT} \right) dqdp = \\ &= \int e^{-H/kT} \left(-\frac{1}{kT} dH - Hd \left(\frac{1}{kT} \right) \right) dqdp = -\frac{1}{kT} \int e^{-H/kT} dHdqdp - d \left(\frac{1}{kT} \right) \int e^{-H/kT} Hdqdp = \\ &= -\frac{1}{kT} \int e^{-H/kT} dHdqdp + \frac{dT}{kT^2} \int e^{-H/kT} Hdqdp = \\ &= [\text{з іншого боку}] = de^{-F/kT} = e^{-F/kT} d \left(-\frac{F}{kT} \right) . \end{aligned}$$

Домножимо ліву і праву частину на $e^{F/kT}$ і врахуємо рівність (2) та явний вигляд функції розподілу $f(q, p) = e^{(F-H)/kT}$. Отримаємо

$$\begin{aligned} e^{F/kT} de^{-F/kT} &= -\frac{1}{kT} \int dHfdqdp + \frac{dT}{kT^2} \int Hfdqdp , \text{ або} \\ -d \left(\frac{F}{kT} \right) &= +\frac{1}{kT} \delta A + \frac{dT}{kT^2} U \Rightarrow \delta A = -kT \left(\frac{dF}{kT} + \frac{dT}{kT^2} U \right) . \end{aligned} \quad (3)$$

Тепер скористаємося першим законом термодинаміки і визначимо dQ , підставивши роботу dA з (3):

$$dQ = dU + \delta A = dU - \left[\frac{dT}{kT^2} U + d \left(\frac{F}{kT} \right) \right] kT = T \left\{ \frac{dU}{T} - \frac{dT}{T^2} - d \frac{F}{T} \right\} = T \left\{ \frac{dU}{T} - d \frac{F}{T} \right\} = Td \frac{U-F}{T} .$$

$$\text{Отже,} \quad dQ = Td \frac{U-F}{T} = TdS . \quad (4)$$

Таким чином, ми можемо ввести ентропію

$$S = \frac{U-F}{T} + S_0 , \quad (5)$$

яка, як видно з визначення (5), являється функцією стану системи. Отже, ми таким чином в статистичній фізиці прийшли до основного рівняння термодинаміки, яке виражає другий закон термодинаміки:

$$TdS = dU + \sum A_i da_i . \quad (6)$$

§25. Ентропія і ймовірність. Принцип Больцмана

Встановимо зв'язок між ентропією і функцією розподілу $f(q, p)$, яка виражає ймовірність певного мікроскопічного стану системи. Визначаючи

ентропію згідно з рівністю $dS = \frac{dQ}{T}$, обчислимо dQ за формулою (24.9), виразивши її через f :

$$dQ = \int Hdfdqdp . \quad (1)$$

Виразимо H через F , виходячи з явного виду розподілу Гіббса:

$$f = e^{(F-H)/kT} \Rightarrow kT \ln f = F - H \Rightarrow H = F - kT \ln f \quad (2)$$

Підставимо (2) в (1):

$$dQ = F \int dfdqdp - kT \int \ln f dfdqdp \quad (3)$$

Але з умови нормування функції розподілу $\int fdqdp = 1$ маємо

$$d \int fdqdp = \int dfdqdp = 0 , \quad (4)$$

тому перший інтеграл в (3) зникає. В другому інтегралі в (3) скористаємося перетворенням $\ln f \cdot df = d(\ln f \cdot f) - f d \ln f = d(\ln f \cdot f) - f \cdot \frac{1}{f} df = d(\ln f \cdot f) - df$.

Отже,

$$dQ = -kTd \int \ln f \cdot fdqdp + kT \int df \cdot dqdp$$

і, згідно з (4), маємо

$$dQ = -kTd \int \ln f \cdot fdqdp \quad (5)$$

звідки $dS = \frac{dQ}{T} = -kd \int \ln f \cdot fdqdp$, або

$$S = -k \int \ln f \cdot fdqdp + S_0 , \quad (6)$$

де S_0 - стала величина. Вираз (6) може бути представлений як середнє значення логарифма функції розподілу (з множником k):

$$S = -k \overline{\ln f(q_1 p_1)} + S_0 . \quad (7)$$

Формула (7) свідчить, що ентропія пов'язана з ймовірністю мікроскопічного стану. Більш наглядно цей зв'язок виражає принцип Больцмана, згідно з яким ентропія пропорційна логарифму термодинамічної ймовірності:

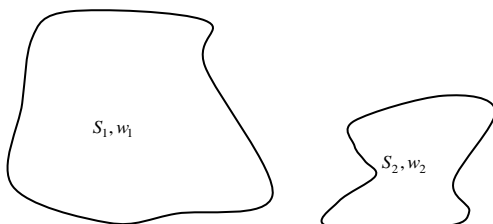
$$S = k \ln w . \quad (8)$$

Термодинамічна ймовірність визначається числом способів (мікростанів), якими може бути реалізований даний макроскопічний стан тіла ($f \sim \frac{1}{w}$).

Співвідношення (8) може бути виведеним із загальних властивостей ентропії і ймовірності припущення про існування функціонального зв'язку між ентропією і ймовірністю:

$$S = f(w) .$$

(9)



Нехай система складається з двох не взаємодіючих між собою частин. Тоді з властивості адитивності ентропії ентропія системи дорівнює сумі ентропій кожної з частин:

$$S = S_1 + S_2 , \quad (10)$$

а ймовірність стану за теоремою про множення ймовірностей незалежних подій дорівнює

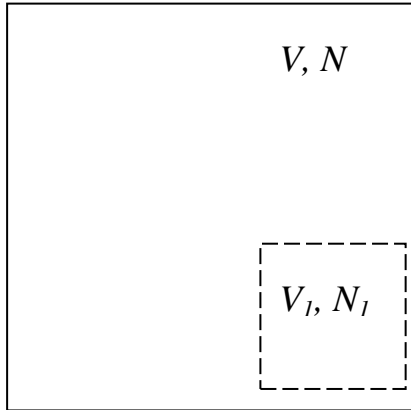
$$w = w_1 + w_2 . \quad (11)$$

Отже, формули (9-11) накладають таку умову на розшукувану функцію:

$$f(w_1 \cdot w_2) = f(w_1) + f(w_2) \quad (12)$$

Такою властивістю володіє лише логарифмічна функція: $S \sim \ln w$, коефіцієнт пропорційності визначається із порівняння з досліdom.

Для прикладу обчислення термодинамічної ймовірності розглянемо ідеальний класичний газ, який складається з N молекул, що перебувають в посудині об'ємом V . Знайдемо ймовірність w того, що в частині V_1 цього об'єму перебуває N_1 молекул. Ймовірність того, що певна молекула



перебуває в об'ємі V_1 , дорівнює $p = \frac{V_1}{V}$;

ймовірність того, що вона перебуває в другій частині об'єму $V_2 = V - V_1$, дорівнює

$$q = \frac{V_2}{V} = 1 - \frac{V_1}{V} = 1 - p.$$

Ймовірність того, що в об'ємі V_1 перебуває N_1 молекул, а решта $N_2 = N - N_1$ перебуває в об'ємі V_2 , дорівнює (з урахуванням всіх можливих перестановок частинок місцями) :

$$w = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \cdot \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{N - N_1}. \quad (13)$$

Аналогічний результат буде отриманий, якщо ділити посудину не на 2, а на довільне число частин:

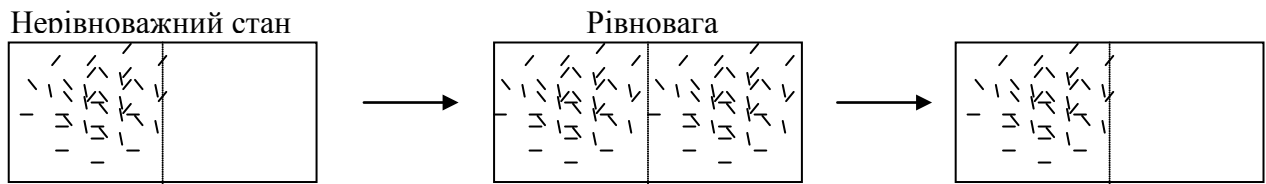
$$w = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_k!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2} \cdot \dots \cdot \left(\frac{V_k}{V}\right)^{N_k}. \quad (14)$$

Отримані ймовірності називаються термодинамічними, і на відміну від математичних ймовірностей p і q , які завжди менші 1, вони виражаються великими числами.

Зв'язок між ентропією і ймовірністю дозволяє дещо інакше трактувати другий закон термодинаміки, згідно з яким процеси в природі протікають із зростанням ентропії. Тепер другий закон термодинаміки означає, що всякий процес в природі протікає так, що система переходить в стан, ймовірність якого більша. Разом з тим твердження, що міститься в другому началі термодинаміки, втрачає свою категоричність. Адже той факт, що будь-який самостійний процес веде до стану з більшою ймовірністю, не означає, що інший напрямок процесу неможливий. Він лише означає, що перехід до рівноваги більш ймовірний, ніж самовільне відхилення від рівноважного стану. Тому другий закон термодинаміки насправді слід розуміти так, що якщо система перебуває в деякому стану з даною ентропією, то з переважаючою ймовірністю слід чекати, що вона перейде в стан з більшою ентропією, тобто що найбільш ймовірною зміною ентропії є її зростання. Принципово ж допустимими є й процеси, що супроводжуються зменшенням ентропії. Такі процеси називаються флуктуаціями. Ці малі відхилення від рівноважного стану не суперечать другому началу термодинаміки. Вони є неминучим наслідком саме ймовірнісного характеру ентропії.

Ентропію можна вважати також мірою безпорядку системи. Наступні приклади ілюструють це твердження. Якщо 2 частини тіла перебувають при

різних температурах, то такий його стан є більш упорядкованим, ніж стан, при якому температура його скрізь вирівнялась в результаті теплообміну. Точно так же якщо в посудині, розділеній перегородкою, перебуває 2 різних гази, то такий стан системи більш упорядкований, ніж в суміші цих газів. Всякий природний процес завжди протікає так, що система переходить в стан



з більшим безладом: температури тіл самі собою вирівнюються, гази самі переміщуються і т. д.

Маючи на увазі зв'язок між ентропією і ймовірністю, можна сказати, що стан з більшим безпорядком характеризується більшою термодинамічною ймовірністю, ніж більш упорядкований стан. З цим пов'язана і необоротність теплових процесів: вони протікають так, щоб безпорядок в системі збільшувався. Необоротність теплових процесів – це необоротність порядку і безпорядку. З цим пов'язаний і той факт, щолюбий вид енергії в кінці кінців переходить в тепло, тому що тепла енергія – це енергія неупорядкованих рухів, тоді як всі інші види енергії зв'язані з упорядкованим рухом.

§26. Зростання ентропії в процесі еволюції

Розглянемо одну і ту ж систему, але один раз в стані, що відповідає рівноважному канонічному розподілу Гіббса $f(q, p)$, а другий раз в стані з розподілом $f_1(q, p)$, який не співпадає з $f(q, p)$ (не є канонічним). Обидва розподіли нормовані на 1, тобто:

$$\int f(q, p) dq dp = \int f_1(q, p) dq dp = 1. \quad (1)$$

Крім того, внутрішня енергія в обох станах однакова:

$$U = \int H(q, p) f_1(q, p) dq dp = \int H(q, p) f(q, p) dq dp. \quad (2)$$

Позначимо через S_1, S ентропії, які відповідають розподілам f_1, f :

$$S_1 = -k \int \ln f_1 \cdot f_1 dq dp, \quad S = -k \int \ln f \cdot f dq dp \quad (3)$$

і покажемо, що

$$S \geq S_1, \quad (4)$$

тобто ентропія, що відповідає канонічному розподілу Гіббса, максимальна, а знак рівності має місце лише при умові

$$f_1(q, p) = f(q, p) = e^{(F-H)/kT}. \quad (5)$$

$$\text{Представимо функцію } f_1 \text{ у вигляді } f_1 = e^{(F_1-H-U_1)/kT}, \quad (6)$$

де U_1 - допоміжна функція, яка визначається видом функції f_1 , а функція F_1 визначається з умови нормування:

$$\int e^{(F_1-H-U_1)/kT} dq dp = 1 \Rightarrow e^{\frac{F_1}{kT}} = \int e^{\frac{H+U_1}{kT}} dq dp. \quad (7)$$

Скористаємось визначеннями (3) для знаходження різниці $S - S_1$. Підставляючи в (3) розподіл $f = e^{(F-H)/kT}$ та (6), отримаємо:

$$S - S_1 = -k \int \left\{ \frac{F - H}{kT} e^{\frac{F-H}{kT}} - \frac{F_1 - H - U_1}{kT} e^{\frac{F_1-H-U_1}{kT}} \right\} dqdp.$$

Відмітимо, що тут у правій частині другий і четвертий доданки (що містять H) завдяки умові (2) взаємно скорочуються, так що

$$S - S_1 = -k \int \left\{ \frac{F}{kT} e^{\frac{F-H}{kT}} - \frac{F_1 - U_1}{kT} e^{\frac{F_1-H-U_1}{kT}} \right\} dqdp. \quad (8)$$

Введемо позначення:

$$\eta = \frac{F_1 - F - U_1}{kT}. \quad (9)$$

Оскільки має місце співвідношення $\frac{F_1 - H - U_1}{kT} = \frac{F_1 - F - U_1 + F - H}{kT} = \eta + \frac{F - H}{kT}$ і

$$\text{рівність} \quad \int e^{\frac{F-H}{kT}} dqdp = \int e^{\frac{F_1-H-U_1}{kT}} dqdp = 1, \quad (10)$$

яка є наслідком умови нормування (1), то це дозволяє переписати рівність (8) у вигляді

$$S - S_1 = k \int \eta e^{\left[\eta + \frac{F-H}{kT} \right]} dqdp. \quad (11)$$

У формулі (11) підінтегральний вираз є знакозмінним, тому важко зробити висновок про знак інтеграла. Щоб спростити задачу, додаємо до її правої частини нульовий доданок

$$\int e^{\frac{F-H}{kT}} (1 - e^\eta) dqdp = 0. \quad (12)$$

Щоб переконатись в рівності нулю цього доданку, треба підставити в нього вираз (9) для η і використати співвідношення (10). В результаті вираз (11) набуде вигляду:

$$S - S_1 = k \int e^{\frac{F-H}{kT}} (\eta e^\eta - e^\eta + 1) dpdq. \quad (13)$$

Перший множник під інтегралом являє собою канонічний розподіл Гіббса, і тому він додатний для всіх значень p, q . Другий множник під інтегралом в (13) теж є додатним, оскільки має місце нерівність

$$\eta e^\eta - e^\eta + 1 \geq 0. \quad (14)$$

В результаті отримуємо:

$$S \geq S_1. \quad (15)$$

Знак рівності тут має місце лише при $\eta = 0$, але в цьому випадку згідно з (6) і (9) функція розподілу f_1 співпадає канонічним розподілом Гіббса, тобто

$$f_1 = f = e^{(F-H)/kT}. \quad (16)$$

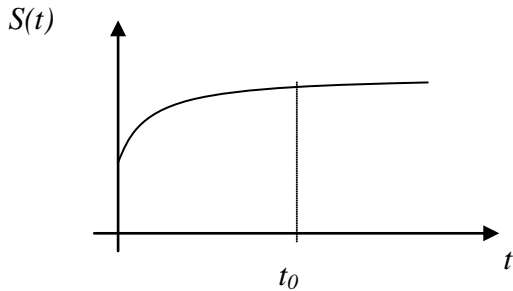
Отже, доказано, що з усіх функцій розподілу, які задовольняють двом умовам (1) і (2), ентропія максимальна для функції $f(p, q)$, яка співпадає з канонічним розподілом Гіббса.

Візьмемо в якості функції $f_1(p, q)$ функцію розподілу $f(q, p, t)$, де t -любий з моментів часу, який відповідає процесу еволюції системи від нерівноважного стану до рівноважного. Тоді функція S_1 означає ентропію нерівноважного стану:

$$S(t) = -k \int \ln f(q, p, t) f_1(q, p, t) dqdp. \quad (17)$$

При цьому замість (15) отримаємо нерівність

$$S \geq S(t). \quad (18)$$



Мал.1

Знак рівності досягається лише по досягненню рівноважного стану, коли в процесі еволюції досягається стан, який описується канонічним розподілом Гіббса.

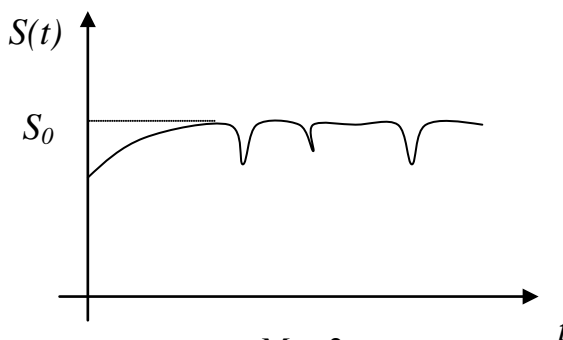
З викладеного випливає, що в замкнутій системі в ході процесу еволюції до рівноважного стану ентропія, яка визначається виразом

(17), досягає максимального значення в рівноважному стані.

Тим самим статистична теорія приводить до формулювання другого закону термодинаміки для необоротних процесів в замкнутій системі (§12). Його можна записати так:

$$\partial S / \partial t \geq 0. \quad (19)$$

Залежність $S(t)$ згідно з другим законом повинна була б мати вигляд, зображений на мал.1. Але статистичний характер другого закону термодинаміки допускає короточасні відхилення від (19), які називаються



Мал.2

флуктуаціями. В результаті хід залежності $S(t)$ має вигляд, зображений на мал.2. Відмітимо, що з принципу Больцмана випливає, що ймовірність стану $w = e^{-S/k} = e^{-(S_0 + \Delta S)/k} = e^{-S_0/k} \cdot e^{-\Delta S/k}$, тому чим більша флуктуація ентропії ΔS , тим менша ймовірність такої флуктуації.

§27. Ентропія і інформація

В основі теорії інформації, яка виникла в середині ХХ ст. у зв'язку зі створенням ЕОТ, лежить уявлення про кількість інформації. В реальних фізичних системах, які складаються з великого числа частин, завжди є невизначеність властивостей (параметрів стану). При розв'язанні багатьох питань практики, наприклад, в області теорії повідомлень також завжди існує недостатня повнота відомостей про досліджувану систему. Говорячи про те, що ми не можемо точно знати стан молекул газу або електронів в металі, ми вважаємо, що не маємо необхідної нам інформації про систему і можемо отримати лише деякі відомості про її стан. Число відповідей "до" досліду по відношенню до системи позначимо через $U_{до}$; після проведення дослідів по вивченню системи вона теж залишається, як правило, визначеною, але тепер число відповідей на питання про систему стає меншим і складає $U_{після}$, при чому $U_{до} > U_{після}$. Це означає, що при досліді отримана деяка позитивна інформація про систему. Оцінюючи кількість інформації, природно вважати, що ця кількість I повинна завжди бути позитивною безрозмірною величиною з властивістю аддитивності, тобто інформація від декількох випробовувань

повинна бути сумою кількості інформації в кожному випробуванні. Цим вимогам задовольняє найпростіше визначення кількості інформації як логарифма відношення $U_{до} / U_{після}$, тобто

$$I = \ln \frac{U_{до}}{U_{після}}. \quad (1)$$

Найпростіші приклади показують, що I зв'язана з апіорними ймовірностями. Розглянемо підкидання монети. Тут число можливих відповідей до кидання дорівнює $U_{до} = 2$, тоді яка після досліду відповідь одна: $U_{після} = 1$. Отже, кількість інформації $I = \ln \frac{2}{1} = -\ln \frac{1}{2}$. При підкиданні грального кубика маємо: $U_{до} = 6$, $U_{після} = 1$, тому $I = \ln \frac{6}{1} = -\ln \frac{1}{6}$. Але дроби $\frac{1}{2}$ і $\frac{1}{6}$ складають як раз ймовірності P подій. Тому у відповідності з визначенням I можна написати:

$$I = -\ln P. \quad (2)$$

Оскільки $P \leq 1$, то $I > 0$.

Найбільш принципово важливим є зміна кількості інформації в ізольованій системі з часом. В ній можливі процеси, які ведуть до появи нової інформації, але також і випадки, коли кількість інформації в окремих частинах системи зменшується. Виникає питання про те, які процеси переважають і як повинна змінюватись система. Відмітимо, що поки ми не конкретизували, про яку систему йде мова. Це може бути набір сигналів, переданих по каналам зв'язку (які розглядаються як ізольована система), але може бути сукупність молекул в тілі; теорія інформації не обов'язково повинна бути пов'язана з діяльністю людини, а має загальне об'єктивне значення. Ми обмежимося тут лише фізичними системами і покажемо, що кількість інформації в них змінюється відповідно до ходу ентропії.

Стан фізичної системи, яка являє собою сукупність великої кількості частинок (молекул), змінюється з часом, причому той чи інший стан реалізується з різною ймовірністю P_k . З точки зору теорії інформації в такій системі завжди є невизначеність її параметрів стану і ця невизначеність пов'язана з кількістю інформації так, що кожному стану відповідає кількість інформації

$$I_k = -\ln P_k. \quad (3)$$

Зв'язок теорії інформації зі статистикою дав Шеннон. Для складних систем він ввів кількість інформації як вираз

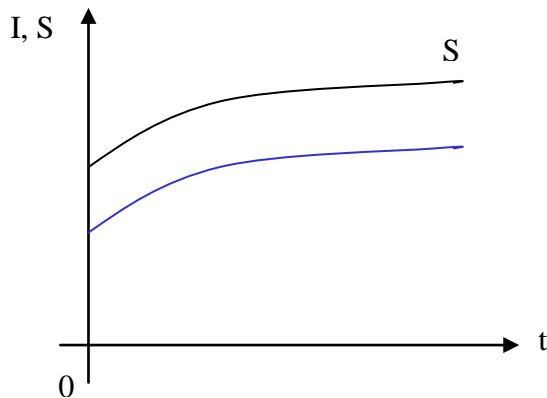
$$\bar{I} = -\sum_k P_k \ln P_k = -\overline{\ln P_k}. \quad (4)$$

Зміст цього співвідношення зводиться до середньої кількості інформації в системі, де є множина станів з різними ймовірностями (по правилу знаходження середнього). Ця формула Шеннона широко застосовується в практиці і техніці зв'язку. Звертаючись до нашої ізольованої фізичної системи, ми легко помічаємо, що вираз (4) цілком аналогічний виразу для ентропії (25.7), відрізняючись від нього сталим множником k :

$$S = -k \overline{\ln f} = k \overline{\ln w}, \quad S = kI. \quad (5)$$

Цим співвідношенням встановлюється однозначний зв'язок ентропії і кількості інформації і встановлюється нове формулювання другого закону

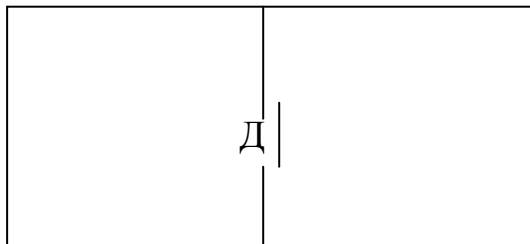
термодинаміки: Зростанню ентропії системи відповідає зменшення загальної кількості інформації. Функції I і S змінюються з часом так, як зображено на малюнку. Система переходить від більш упорядкованого стану до відносного безпорядку, який відповідає малій кількості інформації. Тому Бріллюєн вважав, що “ентропія є міра недостачі інформації”.



Один з творців кібернетики Н.Вінер писав, що “групи сигналів, подібно групам станів зовнішнього світу, можна трактувати як групи, які володіють ентропією. Як ентропія є мірою дезорганізації, так і передана рядом сигналів інформація є мірою організації, тобто чим більш ймовірне повідомлення, тим менше воно містить інформації”.

§28. “Демон” Максвелла

Встановлення зв'язку теорії інформації з статистичною фізикою привернуло увагу вчених до введеного ще в 1871р. Максвелом так званого демона, який являє собою уявну істоту, здатну порушити другий закон термодинаміки. Уявимо собі деякий пристрій, здатний відчувати окремі молекули, і помістимо його в отвір стінки, що розділяє посудину з газом на 2 частини. Нехай спочатку тиск і температура газу в обох частинах посудини



однакові. Незважаючи на це, завдяки своїм хаотичним рухам молекули неперервно проходять через отвір як зліва направо, так і справа наліво, причому в середині кількість частинок, що проходять через отвір за одиницю часу в обох напрямках,

однакова, так що тиск і температура в обох частинах посудини не змінюються.

Нехай тепер вказаний пристрій, який Максвел назвав “демоном”, починає діяти так, що пропускає в одну сторону тільки швидкі, а в другу сторону тільки повільні молекули. В результаті в одній половині виявиться газ з більш високою температурою, ніж в іншій. Отже, без всякої зовнішньої роботи виникає різниця температур, що суперечить другому закону термодинаміки, який дозволяє тільки вирівнювання різниці, але забороняє самодовільне виникнення такої різниці.

Насправді ж протиріччя тут немає. Детальний аналіз дій демона на основі сучасної статистики і теорії інформації показує, що це порушення є уявним. По-перше, сам демон або відповідний пристрій є матеріальними тілами, які складаються з атомів і молекул, яким притаманний неупорядкований хаотичний рух. Енергія цих рухів порядку енергії молекула газу, тому при сортуванні молекул відбувається обмін енергією, що змінює швидкість цих молекул. По-друге, використання оптичних приладів для виділення молекул різних швидкостей вимагає врахування квантової природи світла, а взаємодія фотона з молекулою веде до зміни швидкості останньої, яка недостатньо контролюватиметься демоном внаслідок співвідношення

невизначеності Гейзенберга.

Звідси випливає, що ніякий демон, реалізований якимось фізичним шляхом, не може завадити виконанню другого закону термодинаміки. Новий розгляд питання про демона Максвелла був піднятий в зв'язку з розвитком теорії інформації, яка вимагала уточнення питання про надійність інформації і про роль спостерігача у фізичному експерименті. Було показано, що інформація, отримана з фізичного спостереження, завжди приводить до збільшення ентропії в “лабораторії”, причому в середньому це збільшення ентропії більше, ніж отримана інформація, якщо обидві величини вимірюються в одних і тих же одиницях “(Л. Бріллюен. Наука і теорія інформації).

§29. Проблема теплової смерті Всесвіту

Оскільки другий закон термодинаміки розглядається як абсолютно точний закон природи, то це дало привід поширити його дію на Всесвіт. Звідси один із творців термодинаміки Клаузіус зробив впливає висновок, що “ентропія Всесвіту прямує до максимуму” і прийшов до ідеї теплової смерті Всесвіту, згідно з якою у Всесвіті йдуть тільки процеси релаксації, які рано чи пізно приведуть у ньому до встановлення термодинамічної рівноваги. Тоді температура у всіх частинах Всесвіту вирівнюється, припиняться процеси перетворення енергії із одних форм в інші, оскільки всі види перетворяться в тепловий рух. Життя на планетах зникне, випромінювання зірок припиняться: це і називають “тепловою смертю”.

Але ідея теплової смерті не може бути прийнята матеріалістичним світоглядом. Больцман спробував вирішити цю проблему застосуванням висновків статистичної фізики. Для цього він висунув гіпотезу, яка зводиться до того, що у Всесвіті, доступному нашому спостереженню, виникають грандіозні флуктуації, тобто відхилення від закону про ріст ентропії. Але ця гіпотеза не є задовільною, тому що ймовірність флуктуації дуже швидко зменшується при збільшенні її масштабів. Якби існували флуктуації розміром з Всесвіт, то тим більше спостерігалися флуктуації розміром з Сонячну систему, які не спостерігаються.

Зараз проблема теплової смерті стоїть дещо інакше, ніж в часи Клаузіуса. Питання про релаксацію у Всесвіті не можна вважати тільки питанням однієї термодинаміки, оскільки воно зв'язано з усією космологією, з питаннями про еволюцію зірок, галактик і т.д. Так, астрономічні спостереження свідчать про “розбігання” галактик (розширення Всесвіту). Це явище знайшло пояснення в ЗТВ, тому що в великих масштабах велике значення мають гравітаційні поля, які являють собою зовнішні умови, накладені на систему і залежні від координат і часу. “Завдяки цьому в ЗТВ світ як ціле повинен розглядатись не як замкнута система, а як система, що перебуває у змінному гравітаційному полі; в зв'язку з цим застосування закону зростання ентропії не приводить до висновку про необхідність статичної рівноваги Всесвіту” (Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика). Нові результати про еволюцію Всесвіту і нові погляди на його теплову смерть були отримані в останні десятиріччя інфляційною моделлю Всесвіту.

§30. Загальна постановка задачі про флуктуації

Розглянемо відхилення системи від стану статистичної рівноваги тобто флуктуації. Під час флуктуації різні фізичні величини $f(q, p)$ зазнають відхилень від середніх значень \bar{f} . Ці відхилення називають флуктуаціями цієї фізичної величини:

$$\Delta f = f - \bar{f}. \quad (1)$$

Середнє значення флуктуацій дорівнює 0, оскільки $\overline{\Delta f} = \overline{f - \bar{f}} = \bar{f} - \bar{f} = 0$. Хоч p і q для даної системи є однозначними функціями часу, передбачення величини і ймовірності флуктуації f навіть для ізольованої системи неможливо зробити, тому що хід $q(t)$, $p(t)$ неможливо знайти. Тому задачею теорії флуктуацій є тільки передбачення ймовірності тієї чи іншої флуктуації $f - \bar{f}$ і обчислення середньоквадратичної флуктуації:

$$(\overline{\Delta f})^2 = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2} = \overline{f^2} - \bar{f}^2. \quad (2)$$

Часто використовується також поняття відносної флуктуації:

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta f^2}}}{\bar{f}} = \frac{\sqrt{\overline{(f - \bar{f})^2}}}{\bar{f}} = \frac{\sqrt{\overline{f^2} - \bar{f}^2}}{\bar{f}}. \quad (3)$$

Як видно, розрахунок середньоквадратичної флуктуації зводиться до задачі обчислення середніх \bar{f} і $\overline{f^2}$. Зробити такі обчислення дозволяє статистична фізика.

В якості прикладу обчислимо середньоквадратичну флуктуацію енергії H системи в термостаті. За визначенням внутрішньої енергії

$$U = \overline{H} = \int H f d q d p = \frac{\int H e^{-H/kT} d q d p}{\int e^{-H/kT} d q d p}. \quad (4)$$

Продиференціюємо цей вираз по T :

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\int H^2 e^{-H/kT} d q d p}{\int e^{-H/kT} d q d p} \cdot \frac{1}{kT^2} - \frac{\left(\int H e^{-H/kT} d q d p \right)^2}{\left(\int e^{-H/kT} d q d p \right)^2} \cdot \frac{1}{kT^2} = \frac{\overline{H^2} - \bar{H}^2}{kT^2}, \quad (5)$$

звідси

$$\overline{\Delta H^2} = \overline{H^2} - \bar{H}^2 = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V. \quad (6)$$

Таким чином, середньо квадратична флуктуація енергії росте пропорційно розмірам системи. Навпаки, відносна флуктуація, яка дорівнює $\frac{\sqrt{\overline{\Delta H^2}}}{\bar{H}} = \sqrt{\frac{kT}{U} \cdot \frac{C_V T}{U}} \sim \sqrt{\frac{kT}{U}}$, оскільки $\frac{C_V T}{U}$ має порядок 1, виявляється порядку $\sqrt{\frac{kT}{U}}$, і таким чином зменшується із збільшенням розмірів системи і її енергії.

Аналогічно обчислюються середньоквадратичні флуктуації будь-якої фізичної величини:

$$\overline{\Delta f^2} = \overline{f^2} - \bar{f}^2 = \int f^2 e^{(F-H)/kT} d q d p - \left(\int f e^{(F-H)/kT} d q d p \right)^2. \quad (7)$$

Значно складнішою виявляється задача знаходження ймовірності того, що f має задане значення, відмінне від середнього.

§31. Ймовірність флуктуацій

Знайдемо ймовірність малих флуктуацій в довільній макроскопічній системі. Візьмемо деяку замкнуту систему, яка перебуває в стані статистичної рівноваги і має ентропію S_0 . Нехай x є деяка фізична величина, що характеризує систему в цілому або деяку її частину. В подальшому зручно буде вважати, що середнє значення \bar{x} вже вираховане з x , так що $\bar{x} = 0$.

Згідно з принципом Больцмана ймовірність довільного стану системи зв'язана з повною ентропією системи S : $w \sim e^{S/k}$. Якщо ентропію S формально розглядати як функцію точного значення x , то ймовірність величині x мати значення в інтервалі від x до $x+dx$ буде пропорційна $e^{S(x)/k}$. Позначивши ймовірність через $w(x)dx$, маємо

$$w(x) = \text{const} \cdot e^{S(x)/k}. \quad (1)$$

Ентропія S має максимум при $x = \bar{x} = 0$. Тому

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} = -\beta < 0.$$

де β - позитивна стала. Величина x при флуктуаціях дуже мала. Розкладаючи $S(x)$ в ряд по степеням x і обмежуючись членами 2-го порядку, отримаємо

$$S(x) = S_0 - \frac{\beta}{2} x^2. \quad (2)$$

Підставляючи (2) в (1), отримаємо розподіл ймовірностей у вигляді

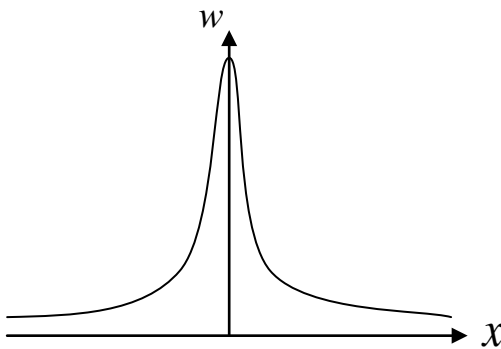
$$w(x)dx = A e^{-\beta x^2/2k} dx. \quad (3)$$

Нормувальна стала A визначається умовою $\int w(x)dx = 1$; хоч вираз для $w(x)$ відноситься до малих x , але в зв'язку з швидким спаданням підінтегральної функції при збільшенні $|x|$ область інтегрування можна поширити на всі значення від $-\infty$ до $+\infty$. Виконуючи інтегрування

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x)dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2/2k} dx = A \sqrt{\frac{2\pi k}{\beta}} = 1, \text{ отримаємо } A = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}}. \text{ Отже, розподіл}$$

ймовірностей для різних значень флуктуації x виражається формулою

$$w(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k}} e^{-\frac{\beta}{2k} x^2}. \quad (4)$$



Розподіл такого типу називається розподілом Гауса. Він має максимум при $x = 0$ і швидко спадає із збільшенням $|x|$ симетрично в обидві сторони. Середня квадратична флуктуація дорівнює:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x) dx = k / \beta. \quad (5)$$

Тому розподіл Гауса можна записати у вигляді

$$w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} e^{-x^2/2\overline{x^2}} \cdot dx. \quad (6)$$

Як і передбачалось, $w(x)$ має тим більш гострий максимум, чим менше

$\overline{x^2}$. Відмітимо, що за відомим $\overline{x^2}$ можна знайти аналогічну величину для любой функції $\varphi(x)$. Внаслідок малості x маємо:

$$\overline{(\Delta\varphi)^2} = \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}^2 \cdot \overline{x^2}. \quad (7)$$

§32. Флуктуації основних термодинамічних величин

У загальній теорії флуктуацій виходять із зміни ентропії системи, яка складається із досліджуваного тіла (підсистеми) і середовища, в яке тіло погружене і яке має досить великі розміри. При цьому припускається, що система ізольована і що вона взагалі-то не перебуває у рівновазі. Якби ця система була рівноважною, то її ентропія була б сталою і максимальною. Але при розгляді флуктуацій відбуваються відхилення від рівноваги, при яких ентропія змінюється на величину

$$\Delta S = \Delta S_T + \Delta S_0, \quad (1)$$

яка складається із зміни ентропії тіла ΔS_T і ентропії середовища ΔS_0 . Як було показано в §31, зміні ентропії ΔS відповідає зміна деякого параметру x , що характеризує властивості даного тіла, на величину Δx . Ймовірність зміни x на величину Δx дорівнює:

$$w(x) \sim e^{-\frac{\Delta S_T + \Delta S_0}{k}}. \quad (2)$$

В цю формулу доцільно ввести роботу ΔA тіла (або над тілом), оскільки флуктуаціям, які змінюють стан тіла, відповідає деяка робота – робота флуктуацій. Але, оскільки вся система (тіло + середовище) є ізольованою, то її енергія стала, і тому $\Delta U_T + \Delta U_0 = 0$, де ΔU_T - зміна енергії тіла, ΔU_0 - зміна енергії середовища. Ми також вважаємо загальний об'єм системи сталим, тобто $\Delta V_T + \Delta V_0 = 0$. На основі основного рівняння термодинаміки $TdS = dU + pdV$ маємо для тіла

$$T_0 \Delta S_T = \Delta U_T + p_0 \Delta V_T - \Delta A$$

і для середовища

$$T_0 \Delta S_0 = \Delta U_0 + p_0 \Delta V_0. \quad (3)$$

З цих рівностей випливає: $\Delta S_T + \Delta S_0 = -\frac{\Delta A}{T_0}$, і тоді з (2) отримаємо

$$w(x) \sim e^{-\Delta A / kT_0} \quad (4)$$

або згідно (3),

$$w(x) \sim e^{-\frac{\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S}{kT_0}}. \quad (5)$$

З (15) випливає, що ймовірність флуктуації величини x залежить від невеликих змін внутрішньої енергії ΔU , об'єму ΔV і ентропії ΔS досліджуваного тіла. Ця формула підходить не тільки до малих флуктуацій, але й до великих. Ми ж обмежимося тут лише малими флуктуаціями. Для цього розкладемо ΔU в ряд, розглядаючи її як функцію S і V і обмежувачись членами з другими похідними:

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot \Delta V + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \cdot \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_{V,S} \cdot \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \cdot \Delta V^2 \right].$$

Але з рівнянь термодинаміки (§12) відомо, що

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (6)$$

Тоді:

$$\Delta U + p\Delta V - T \cdot \Delta S = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \cdot \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{V,S} \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \cdot \Delta V^2 \right] = \frac{B}{2}. \quad (7)$$

Через B позначено вираз у квадратних дужках. Його можна представити у вигляді:

$$B = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial S}\right)_V \cdot \Delta S + \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial V}\right)_T \Delta V = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V,$$

в чому легко переконатись, розглядаючи доданки B у формулі (7):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta V\right) \Delta S &= \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V\right) \Delta S = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial S}\right)_V \Delta S, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Delta S\right) \Delta V &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial U}{\partial S} \Delta S\right) \Delta V = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial V}\right)_S \Delta V. \end{aligned}$$

В такому разі формула (7) прийме вигляд:

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \frac{1}{2} \left[\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V \right] = [(6)] = \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V).$$

Цей вираз вводимо тепер у формулу (5), і тоді

$$w(x) \sim \exp\left(\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT}\right). \quad (8)$$

Тут припускається, що температура тіла дорівнює температурі середовища $T = T_0$ і тиск тіла теж однаковий з тиском середовища $p = p_0$; ці припущення можливі, тому що середовище має дуже великі розміри і для нього невеликі зміни в тілі несуттєві.

Формула (8) має загальне значення і дозволяє обчислити флуктуації різних термодинамічних величин. Якщо вибрати в якості незалежних змінних V і T , тоді

$$\begin{aligned} \Delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V, \\ \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta V, \end{aligned}$$

Підставляючи ці вирази у (8), знайдемо, що члени з $\Delta V \Delta T$ скорочуються і залишається

$$w(T, V) \sim \exp\left\{-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \cdot (\Delta V)^2\right\}. \quad (9)$$

Цей вираз розпадається на 2 множники, які залежать тільки від ΔT або ΔV . Другими словами, флуктуації температури і об'єму статистично незалежні, а тому

$$\overline{\Delta T \cdot \Delta V} = 0. \quad (10)$$

Порівнюючи по чергово кожен з двох співмножників, на які розпадається (9), з загальною формулою (31.6) розподілу Гауса, знайдемо наступні вирази для середніх квадратів флуктуацій температури і об'єму:

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^2 / C_V > 0; \quad \overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \quad (11)$$

Позитивність цих величин забезпечується термодинамічними нерівностями $C_V > 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$. Для ідеального газу $\overline{\Delta V^2} = V^2 / N_A$.

Виберемо тепер в якості незалежних змінних в (8) p і S . Тоді

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Delta S; \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta p.$$

Але згідно з (12.11) $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$ і тому $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Delta S$.

Підставляючи ΔV і ΔT в (8), знайдемо:

$$w \sim \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 \right\}. \quad (12)$$

По аналогії з (9) робимо висновок про статистичну незалежність ентропії і тиску, тому що

$$\overline{\Delta S \cdot \Delta p} = 0, \quad (13)$$

а середні квадрати флуктуацій ентропії і тиску

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p; \quad \overline{(\Delta p)^2} = -k \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S. \quad (14)$$

§33. Вплив флуктуацій на чутливість приладів

Наявність флуктуацій веде до неможливості підвищити чутливість всіх вимірювальних приладів вище деякої межі, залежної від температури і конструкції приладу. Ця межа чутливості викликається тим, що положення показчика любого приладу, як би цей показчик не був побудований, змінюється при тепловому русі. Відлік в приладі робиться по середньому (рівноважному) положенню показчика; показчик же при тепловому русі коливається біля цього середнього положення, що відбувається і при відліку нульового положення приладу, і при відліку після навантаження його. За міру отриманої через це неточності можна взяти квадратний корінь із середнього значення квадрата відхилення показчика від середнього положення. Ця неточність відліку викликає відповідну похибку і у вимірюваній величині. Якщо вимірювана величина менша за таку похибку, то вимірювання стає неможливим – це “межа чутливості” даного приладу.

Розглянемо декілька простих прикладів.

а) Крутильні терези. Один із найпростіших і найбільш чутливих приладів – легке дзеркальце, підвішене на тонкій, часто кварцевій, нитці. Чутливість приладу визначається можливістю реєстрації досить малих кутів повороту дзеркальця на нитці. Ймовірність відхилення нитки з дзеркальцем від рівноважного кута $\varphi = 0$ на кут φ залежить від роботи флуктуації, яка дорівнює потенціальній енергії закрученої нитки:

$$A(\varphi) = \frac{a\varphi^2}{2}, \quad a = \pi^2 r^2 G / 2l \quad (1)$$

при малих кутах, де r - радіус нитки, l - довжина, G - модуль зсуву нитки. Тоді у відповідності з (32.4)

$$w(\varphi) = Ce^{-a\varphi^2/2kT} = [(30.6)] = Ce^{-\frac{\varphi^2}{2\beta}}, \quad (2)$$

звідки знайдемо середній квадрат кута відхилення

$$\overline{\varphi^2} = \left(\frac{k}{\beta}\right) = kT/a. \quad (3)$$

Корінь з цієї величини, $\sqrt{\overline{\varphi^2}}$, визначає кут, на який “само по собі” повертається дзеркальце. Якщо $T=300\text{K}$, $a=10^{-6}\text{epz}(=10^{-13}\text{ Дж})$, то $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = 2 \cdot 10^{-4}$.

б) Пружинні терези. Флуктуації тиску повітря і тепловий рух механізму терезів будуть приводити до того, що навантаження терезів буде хаотично змінюватись. Ця зміна навантаження буде компенсуватись квазіпружною силою $\chi\Delta x$, яка виконуватиме роботу

$$A = \frac{\chi\Delta x^2}{2}. \quad (4)$$

По аналогії з підвішеним дзеркальцем (формули 1-3), ми отримаємо похибку в зміні довжини

$$\sqrt{\Delta x^2} = \sqrt{\frac{kT}{\chi}}. \quad (5)$$

Вимірювання маси m на терезах можливе, якщо викликаний нею розтяг пружини більший, ніж флуктуація довжини нитки $\sqrt{\Delta x^2}$. Розтяг пружини тягарцем масою m дорівнює $\Delta x = \frac{\Delta mg}{\chi}$. Тому гранична мала маса, яка може бути знайдена при одноразовому вимірюванні, дорівнює:

$$\Delta m \approx \frac{\chi}{g} \sqrt{\Delta x^2} = \frac{1}{g} \sqrt{\chi kT}. \quad (6)$$

в) Газовий термометр. Припустимо, що ми вимірюємо температуру з допомогою газового термометра, заповненого ідеальним газом. Температура, вимірювана термометром, не буде залишатись сталою, а буде неперервно зазнавати флуктуацій так само, як і інші термодинамічні величини. В ідеальному газі флуктуація температури може бути легко виражена через флуктуацію об'єму. З рівняння Клапейрона випливає:

$$pV = RT \Rightarrow \Delta T = \frac{p\Delta V}{R} = \frac{T}{V} \Delta V,$$

де через ΔT і ΔV позначені малі зміни температури і об'єму. Якщо розуміти під малими змінами об'єму його зміни внаслідок флуктуації, то можна написати:

$$\Delta V = \sqrt{\Delta V^2} = [(32.11)] = \sqrt{\frac{kT}{(-\partial p/\partial V)_T}} = \frac{V}{\sqrt{N}}, \quad \text{так що}$$

$$\Delta T = \sqrt{\Delta T^2} = \frac{T}{V} \Delta V = \frac{T}{\sqrt{N}}.$$

З допомогою газового термометра не можна виміряти зміни температури, менші ніж ΔT . Якщо термометр містить всього 10^{-4} моля газу, то $N = 6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{19}$, так що мінімальна вимірювана зміна температури

$\Delta T \approx 10^{-10} T$. Вона виявляється настільки малою, що всі реально вимірювані зміни температури надзвичайно великі порівняно з межею чутливості.

Приведені приклади показують, що вплив флуктуації на чутливість приладів широко змінюється в залежності від характеру приладу. Існують і інші прояви флуктуацій, наприклад, шум (Найквіста) в радіо ефірі, флуктуації струму в електричних проводах.

§34. Термодинаміка випромінювання. «Ультрафіолетова катастрофа»

Розглянемо замкнуту порожнину, стінки якої мають певну температуру T . Завдяки випромінюванню стінок порожнина заповнена електромагнітним випромінюванням з усіма можливими напрямками поширення, поляризації і частотами. В рівноважному стані у всіх точках порожнини встановлюється однакова, не залежна від часу густина енергії випромінювання, яка залежить від температури. Більше того, рівноправність всіх точок порожнини і стаціонарність рівноважного стану означають, що у кожній точці порожнини встановлюється однаковий і постійний розподіл енергії по спектру, що дозволяє ввести спектральну густину енергії $\rho(\nu, T)$, таку, що $\rho(\nu, T) \cdot d\nu$ є кількість енергії випромінювання в одиниці об'єму з частотами в інтервалі від ν до $\nu + d\nu$. Очевидно, між спектральною і об'ємною густиною енергії існує такий зв'язок:

$$U(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) \cdot d\nu. \quad (1)$$

Внутрішня енергія випромінювання зв'язана з об'ємною густиною співвідношенням:

$$U = U(T) \cdot V. \quad (2)$$

Відмітимо, що малий отвір в стінці порожнини з хорошою точністю являє собою модель абсолютно чорного тіла, тому що випромінювання, яке падає зовні на цей отвір, буде частково поглинатись при кожному падінні на внутрішні стінки порожнини, перш ніж коли-небудь вийде з отвору. В зв'язку з цим рівноважне випромінювання в порожнині прийнято називати абсолютно чорним випромінюванням.

В рамках класичної електродинаміки Максвела виводиться, що тиск світлового випромінювання, яке падає ізотропно, тобто під всіма можливими кутами, на будь-яку поверхню, дорівнює $\frac{1}{3}$ об'ємної густини енергії і, отже, залежить тільки від температури:

$$p = U(T)/3. \quad (3)$$

Якщо підставити (3) з урахуванням (2) у термодинамічну рівність:

$$U = uV; \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T} \right] \Rightarrow u(T) = T \left[\frac{1}{3} u' - \frac{1}{3} \frac{u}{T} \right], \quad (4)$$

то отримаємо залежність u від температури: $4u(T) = Tu'(T)$; інтегруючи, отримаємо звідси для об'ємної густини формулу

$$u(T) = \sigma T^4. \quad (5)$$

Ця формула виражає так званий закон Стефана-Больцмана. Якщо цікавитись тільки енергією випромінювання, то можна ввести повну випромінювальну здатність абсолютно чорного тіла як кількість енергії, що випромінюється з одиниці площі тіла за одиницю часу з усіма частотами, і показати, що вона дорівнює

$$E(T) = \frac{c}{4} u(T) = \frac{c\sigma}{4} T^4 = aT^4. \quad (6)$$

Числові значення a і σ не можуть бути знайдені методами термодинаміки. Експериментальне значення a дорівнює $a = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Дж} / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}^4$. (7)

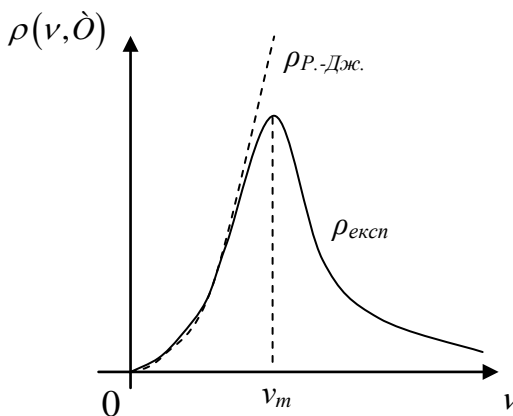
Так само методами термодинаміки не вдається знайти спектральну густину випромінювання $\rho(\nu, T)$, але в рамках класичної фізики можна встановити вид цієї функції. Дійсно, в $\rho(\nu, T)$ можуть входити величини ν, T і 2 універсальні газові сталі – швидкість світла у вакуумі c та універсальна газова стала R (або зв'язана з нею стала Больцмана $k = R/N_A$). Якщо прийняти в якості основних величин енергію (розмірність ε), довжину (розмірність λ), час (розмірність τ) і температуру (розмірність θ), то величини $\rho(\nu, T)$, ν, T, c, k мають розмірність:

$$[\rho] = \varepsilon \tau \lambda^{-3} \quad [\nu] = \tau^{-1} \quad [T] = \theta \quad [c] = \lambda \tau^{-1} \quad [k] = \varepsilon \theta^{-1}.$$

Покладемо, що $\rho(\nu, T)$ з точністю до безрозмірного множника Λ є добуток деяких степенів ν, T, c, k : $\rho(\nu, T) = \Lambda \lambda^m T^n c^p k^q$, або $\varepsilon \delta \lambda^{-3} \leftrightarrow \tau^{-m} \theta^n \lambda^p \tau^{-p} \varepsilon^q \theta^{-q}$

Звідси, прирівнюючи розмірності основних величин в лівій і правій частинах, отримаємо: $m = 2, n = 1, p = -3, q = 1$ і, отже, розшукувана залежність має вигляд:

$$\rho(\nu, T) = \Lambda \frac{kT}{c^3} \nu^2. \quad (7)$$



Класична статистична фізика приводить до такого ж результату з $\Lambda = 8\pi$. Закон, виражений формулою (7), називається законом Релея-Джинса і добре узгоджується з дослідом при малих частотах випромінювання; проте при великих частотах формула Релея-Джинса різко розходиться з дослідними даними, які вказують на те, що $\rho(\nu, T)$ як функція частоти має максимум при деякій частоті і далі з ростом частоти спадає.

Закон Релея-Джинса, який містить твердження про необмежений ріст $\rho(\nu, T)$ з ростом частоти ν , приводить до наступного висновку про те, що об'ємна густина енергії в рівноважному стані

$U(T)$ (1) нескінченна величина: $U(T) = \Lambda \int_0^{\infty} \frac{kT}{c^3} \nu^2 d\nu = \infty$. Цей парадокс в історії

фізики отримав назву «ультрафіолетової катастрофи» і привів до виникнення квантової фізики і створення квантової статистичної фізики.

§35. Канонічний розподіл Гіббса у квантовій статистичній фізиці

Основні положення квантової статистики базуються на уявленнях квантової механіки. Їм можна придати формулювання, аналогічне формулюванню основних положень класичної статистики. Суттєва відмінність криється в тому, як в квантовій теорії описується і задається стан системи. В класичній статистиці стан системи визначається заданням всіх координат і імпульсів системи, і потрібно було знайти вираз для ймовірності так визначеного стану. В квантовій теорії таке визначення стану системи неможливе, тому що в силу «принципа невизначеності» неможливе точно одночасне задання і координат, і імпульсів системи.

Для побудови квантової статистики треба врахувати, що в квантовій механіці багато фізичних величин (в першу чергу енергія) можуть приймати лише перервний ряд значень, в той час як в класичній механіці вони неперервні. В стаціонарному стані системи, обмеженої просторово, як відмічалось в квантовій механіці, значення енергії завжди утворюють дискретну послідовність:

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n, \dots \quad (1)$$

якій відповідає дискретний набір хвильових функцій $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$. Отже, в квантовій механіці можливі мікростани системи дискретні, тоді як в класичній механіці система має в фазовому просторі неперервну множину мікростанів, які визначаються значеннями q і p . Через це при обчисленні середніх значень фізичних величин інтеграли по неперервним змінним q і p класичної статистики замінюють сумами по всім можливим квантовим станам системи.

Позначимо через f_n ймовірність знаходження системи в n -ому квантовому стані (тобто в стані, який характеризується хвильовою функцією ψ_n). Величини f_n задають квантовий ансамбль Гіббса, який являє собою набір уявних копій реальної системи, що перебуває в різних квантових станах. На відміну від функції розподілу $f(q, p)$ класичної статистики, величина f_n визначає ймовірність даного квантового стану ψ_n , але нічого не говорить про можливі значення координат і імпульсів частинок системи. Значення f_n дозволяє обчислити середні по ансамблю (статистичні середні) для любої фізичної величини F , якщо відомо середнє значення F_n в кожному з станів ψ_n :

$$\bar{F} = \sum_n f_n F_n. \quad (2)$$

Підсумовування здійснюється по всім можливим станам системи n . Зокрема, середнє значення енергії системи, тобто внутрішня енергія, дорівнює

$$U = \bar{\varepsilon} = \sum_n f_n \varepsilon_n. \quad (3)$$

Вміючи обчислювати середні значення, можна отримати всі термодинамічні функції і термодинамічні співвідношення, тобто розв'язати задачу про властивості і поведінку макроскопічних тіл.

В квантовій статистиці, як і в класичній, можна визначити канонічний розподіл для систем в термостаті. Він по формі дуже нагадує класичний

(19.1) і є його прямим узагальненням. Ймовірність того, що система в термостаті знаходиться в певному стані n з енергією ε_n , дорівнює

$$f_n = C e^{-\varepsilon_n/kT}. \quad (4)$$

Тут під n розуміють сукупність всіх квантових чисел, що характеризують даний стан. Коефіцієнт C , незалежний від ε_n , є нормувальною сталою; він може залежати від температури T і значень зовнішніх параметрів, що визначають умови, в яких перебуває система. Слід підкреслити, що f_n є саме ймовірність даного стану, а не ймовірність того, що система має певне значення енергії, тому що даній енергії може відповідати не одне, а декілька різних станів, оскільки може мати місце виродження. Якщо ж в (4) мати на увазі стани з певним значенням енергії ε_n , то в (4) необхідно ввести кратність виродження або інакше статистичну вагу g_n , і отримаємо

$$f_n = C g_n e^{-\varepsilon_n/kT}. \quad (5)$$

Нормувальний співмножник C визначається з умови, що ймовірність знайти систему в довільному стані дорівнює 1:

$$\sum_n f_n = 1, \text{ отже } C = \frac{1}{\sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT}}. \quad (6)$$

Величина, обернена C , називається статистичною сумою (по аналогії з статистичним інтегралом):

$$Z = 1/C = \sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/kT}. \quad (7)$$

За статистичною сумою можна обчислити вільну енергію

$$F = -kT \ln Z. \quad (8)$$

і таким чином побудувати всю термодинаміку квантових систем, Формулу (5) можна записати тепер так:

$$f_n = g_n e^{(F-\varepsilon_n)/kT}. \quad (9)$$

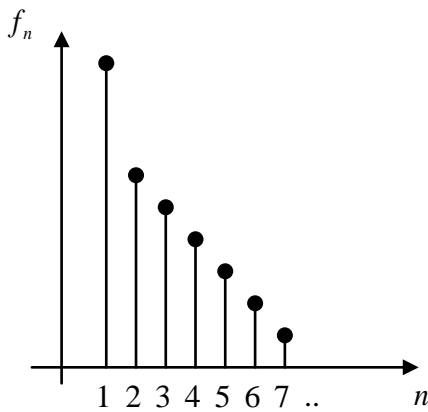
На перший погляд, розподіл (5) виглядає дуже просто, але знаходження квантової функції розподілу набагато складніша задача, ніж класичної. Для класичного розподілу Гіббса досить знати функцію Гамільтона системи, а для задання квантового канонічного розподілу повинен бути відомим набір можливих значень енергії ε_n . Але для цього не тільки треба знати функцію Гамільтона (точніше, оператор Гамільтона), але й розв'язати рівняння Шредінгера для системи, що при великій кількості частинок точно зробити неможливо. У той же час, у класичній статистиці розв'язувати рівняння Ньютона не потрібно.

§36. Статистичне обґрунтування теореми Нернста

В §17 була сформульована емпірична закономірність, встановлена Нернстом, згідно з якою ентропія при $T = 0$ теж дорівнює 0:

$$S \Big|_{T=0} = 0. \quad (1)$$

Для статистичного обґрунтування цього принципу будемо виходити з квантового канонічного розподілу Гіббса (35.9)



$$f_n = e^{(F-\varepsilon_n)/kT} \quad (g_n = 1 \text{ для простоти}). \quad (2)$$

З цього розподілу випливає вираз для ентропії, аналогічний виразу (25.6) $S = -k \int \ln f(q, p) f(q, p) dq dp$, з заміною інтегралу на суму:

$$S = -k \sum_n \ln f_n \cdot f_n. \quad (3)$$

Нам також буде потрібна умова нормування

$$\sum_n f_n = 1. \quad (4)$$

З формули (2) випливає, що найбільш ймовірним є квантовий стан $n=1$ системи з найменшим можливим значенням енергії, який називають основним станом. Якісний вид квантового розподілу показано на малюнку.

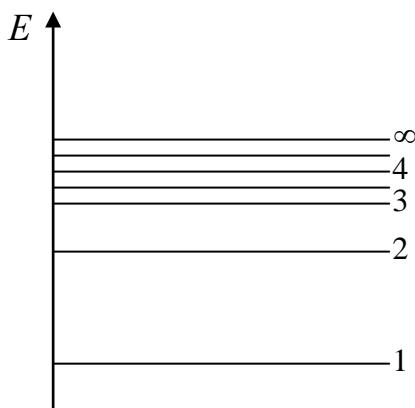
З пониженням температури спадання функції f_n із збільшенням n стає більш різким і ймовірність знаходження атому в основному стані збільшується. При $T=0$ всі атоми будуть перебувати в основному стані і, отже, й функція f_n матиме вигляд:

$$f_n = \begin{cases} 1, n=1 \\ 0, n \neq 1 \end{cases} \quad (5)$$

Цей розподіл, очевидно, задовольняє умові нормування (4). При такому розподілі всі доданки у виразі (3), що визначає ентропію, дорівнюють 0, отже, $S=0$ при $T=0$, що й треба було доказати. На мові статистичної теорії це означає, що при $T=0$ система перебуває тільки в основному стані, тому невизначеність задання стану дорівнює нулю, що відповідає рівності нулю ентропії, яка є мірою невизначеності стану при статистичному описі.

Приведений доказ базується на припущенні по невиродженості основного стану: $g_1=1$. В протилежному випадку при $T \rightarrow 0$ $S \rightarrow const$, $S(T=0) = -k \ln g_1 \cdot g_1$

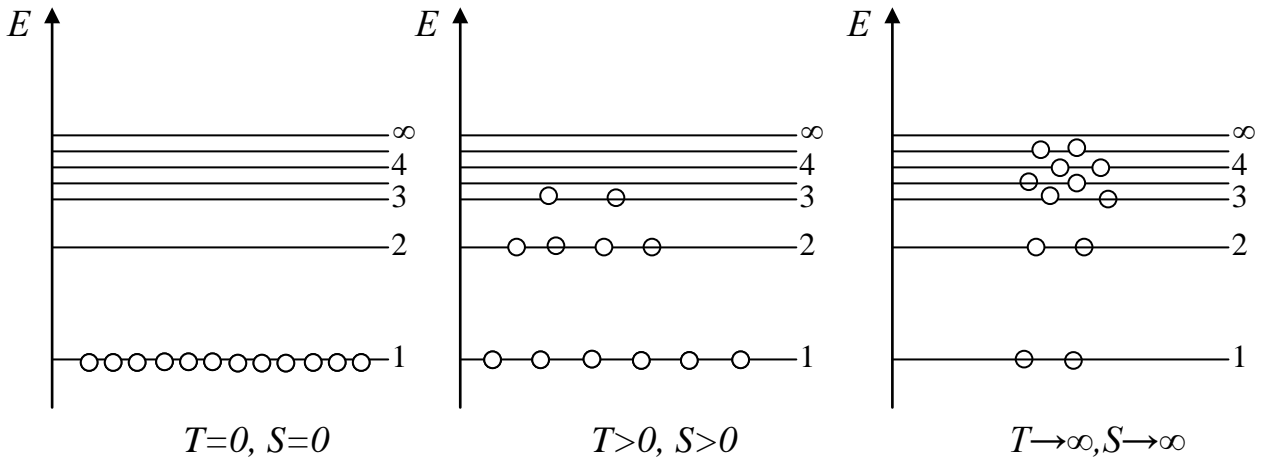
§37. Від'ємні температури



Мал.1

Ми можемо розглядати систему ніби складеного з підсистем, кожна з яких відповідає певному рівню енергії атома E_n . Тоді за формулою (1) ми можемо знайти середню кількість атомів в стані з енергією ε_n , яка буде пропорційна ймовірності f_n : $N_n = N e^{-\varepsilon_n/kT}$, (2) де N - загальне число атомів в системі. N_n називають заселеністю рівня ε_n . Якщо атом чи інша квантова система мають нескінченний енергетичний спектр (як на мал.1), то заселеність із збільшенням температури буде змінюватись, як

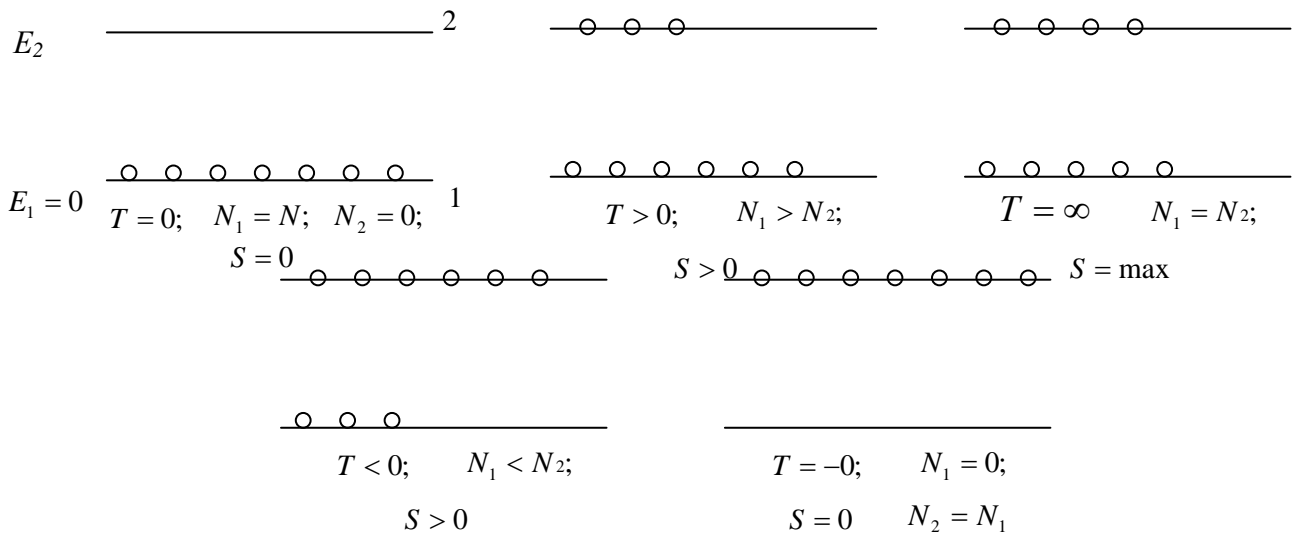
показано на мал.2.



Мал.2

Ентропія в цьому випадку змінюється від $S = 0$ при $T = 0$ (повністю упорядкований стан), через $S > 0$ при $T > 0$ є зв'язку із збільшенням безпорядку до $S = \max$ при $T = \infty$, якому відповідає найбільший безпорядок. Але у такій квантовій системі такий розподіл при $T = \infty$ неможливий, тому що число рівнів нескінченне, а число частинок – скінчене. Тому ентропія у такій системі не проходить через $S = \max$, а монотонно зростає із зростанням T , і при $T = \infty$ $S = \infty$.

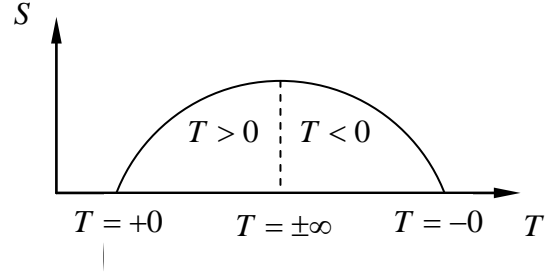
Нехай тепер у нас є така система, в якій число енергетичних рівнів скінчене, наприклад, 2. При $T = 0$ частинки будуть займати тільки найнижчий рівень, а $S = 0$. При зростанні T частинки поселяться і на більш високому рівні, а при досягненні $T = \infty$ буде досягнута ентропія $S = \max$. Якщо ж тепер якимось чином надати системі додаткову енергію, то частинки будуть переходити далі на більш високий рівень, а ентропія почне зменшуватись: див. мал. 3:



Мал. 3

Співвідношення між N_1 і N_2 дає формула (2):
$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-(0-E)/kT} = e^{E/kT}. \quad (3)$$

З (3) формально при $N_1 < N_2$ отримаємо, що цьому стану відповідає $T < 0$. Такі стани називаються інверсними і створюються в лазерах. Поведінка ентропії такої системи при зміні температури така як показано на мал. 4.



Мал. 4

Слід відмітити що стан з $T < 0$ є дуже нестійким. Його неможливо зберегти без неперервного підводу енергії, тому що без цього частинки будуть переходити з вищих рівнів на більш низькі рівні з випромінюванням квантів світла.

§38. Великий канонічний розподіл Гіббса

В усіх попередніх параграфах (крім §13-14) число частинок в системі ми вважали сталим. Але в дійсності між підсистемами можливий обмін частинками, тобто число частинок в підсистемі може змінюватись. В цьому випадку функція розподілу буде залежати не тільки від енергії E_i , але й від числа частинок N в тілі, причому самі рівні енергії E_{iN} теж різні при різних N . Ймовірність системі містити N частинок і перебувати при цьому в i -му стані позначимо f_{iN} . Ця ймовірність повинна тепер залежати не тільки від енергії стану, як в (35.4), але і від числа частинок. Цю залежність можна знайти, використовуючи принцип Больцмана: $f_{iN} \sim e^{S/k}$. Але ентропія середовища є тепер функцією не тільки від її енергії E' , але й від числа частинок N' в ньому: $S' = S(E', N')$. Написавши $E' = E_0 - E_{iN}$, $N' = N_0 - N$, де N_0 - повне число частинок у всій замкнутій системі, N - число частинок в тілі, матимемо $f_{iN} = \text{const} \cdot \exp\left\{\frac{1}{k} S(E_0 - E_{iN}, N_0 - N)\right\}$.

Далі ми припускаємо, що $N \ll N_0$ (тіло знаходиться в середовищі як в термостаті) і розкладаємо S по степеням E_{iN} і N , обмежуючись лінійними доданками:

$$S(E_0 - E_{iN}, N_0 - N) \approx S(E_0, N_0) - \frac{\partial S}{\partial E_{iN}} \cdot E_{iN} - \frac{\partial S}{\partial N} \cdot N.$$

Але в термодинаміці для системи із змінним числом частинок ми мали таку форму другого закону термодинаміки (13.1): $dU = TdS - p \cdot dV + \mu dN$. Переписавши цю рівність у вигляді: $dS = \frac{1}{T}(dE + pdV - \mu dN)$, де внутрішню енергію U ми перепозначили буквою E , знайдемо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Тому $S(E_0 - E_{iN}, N_0 - N_{iN}) \approx S(E_0, N_0) - \frac{E_{iN}}{T} + \frac{\mu N}{T}$, причому хімічний потенціал μ (як і температура) для тіла і середовища співпадають в силу умов рівноваги. Отже, ми отримуємо для функції розподілу наступний вираз:

$$f_{iN} = C e^{(\mu N - E_{iN})/kT}. \quad (1)$$

Нормувальна стала C повинна бути знайденою з умови нормування: $\sum_N \sum_i f_{iN} = 1$, або $C \sum_N \sum_i e^{(\mu N - E_{iN})/kT} = 1$, де підсумовування ведеться спочатку по всім квантовим станами (при даному N), а потім по всім значенням N .

Отже, з умови нормування

$$C^{-1} = \sum_N e^{\mu N/kT} \sum_i e^{-E_{iN}/kT} \equiv \tilde{Z}. \quad (2)$$

Величину \tilde{Z} називають великою статистичною сумою.

Сталу C можна обчислити також іншим чином. Знайдемо ентропію тіла:

$$S = -k \overline{\ln f_{iN}} = -k \left(\ln C + \frac{\mu \bar{N}}{kT} - \frac{\bar{E}}{kT} \right) = -k \ln C - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{U}{T} \quad | \times T,$$

звідси $kT \ln C = U - TS - \mu \bar{N}$. Але $U - TS = F$, а різниця $F - \mu \bar{N} = \Omega$ - термодинамічний потенціал (див. (13.4)). Отже, $kT \ln C = \Omega$, $C = e^{\Omega/kT}$, і остаточно

$$\Omega = -kT \ln \tilde{Z} = -kT \ln \sum_N \left[e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_i e^{-\frac{E_{in}}{kT}} \right]. \quad (3)$$

Тепер розподіл Гіббса для систем із змінним числом частинок, який ще називають великим канонічним розподілом Гіббса, перепишеться у вигляді:

$$f_{iN} = \exp \left(\frac{\Omega + \mu N - E_{iN}}{kT} \right). \quad (4)$$

Нагадаємо також формулу (13.5), яку ми ще використаємо: $N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T}$. (5)

§39. Особливості розподілу тотожних частинок

Із властивостей мікрочастинок в квантовій механіці були отримані такі важливі наслідки:

1. Принцип невідмінності тотожних частинок;
2. Існування двох типів частинок – бозонів (частинок з цілим спіном) і ферміонів (частинок з напівцілим спіном);
3. Принцип Паулі, який забороняє двом і більше однаковим ферміонам перебувати у одному і тому ж квантовому стані.

Вже на прикладі двох частинок можна продемонструвати відмінності розподілу по станах класичних частинок, бозонів і ферміонів. Давайте візьмемо дві частинки однакової природи і розглянемо, як їх можна розмістити у двох станах (I і II).

Спочатку домовимось, що обидві частинки відмінні, що постулюється у класичній фізиці, і тому позначимо їх через a і b . Тоді можливі чотири випадки розміщення, або чотири стани, зображені на мал. 1. Цей спосіб підрахунку станів використовується в класичній статистиці.

Мал. 1

I	$a b$	-	a	b
II	-	$a b$	b	a

Нехай тепер 2 частинки невідмінні, і ми їх позначимо однаково: a . Тоді останні два стани співпадають і являють собою не 2, а 1 стан. Якщо ми не накладаємо ніяких інших обмежень на розподіл і припускаємо, що число частинок у кожному стані може бути довільним, то вказаний розрахунок

відповідає бозонам. Отже, для бозонів в нашому прикладі маємо не 4, а тільки 3 стани (мал. 2).

Мал. 2

I	a a	-	a
II	-	a a	a

Нехай тепер невідмінні частинки – ферміони, які підкоряються принципу заборони Паулі. Для ферміонів по принципу Паулі в кожному квантовому стані не може бути більше однієї частинки (якщо враховувати різні спіни). Тоді очевидно, що в нашій попередній схемі перші два стани відпадають і лишається лише один допустимий стан, дозволений принципом Паулі, а саме:

Мал. 3

I	a
II	a

Цей дуже простий приклад показує, що в залежності від властивостей частинок поняття мікростану системи суттєво змінюється, і звідси випливає, що ймовірність стану також буде різкою. Тому введення принципу невідмінності частинок примушує говорити про 2 квантові статистики: статистику Бозе-Ейнштейна, яка описує систему однакових бозонів, і статистику Фермі-Дірака, яка описує систему однакових ферміонів. До виведення цих статистик ми зараз перейдемо.

§40. Розподіли Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна

Якщо ми маємо справу з газом не взаємодіючих частинок (ідеальний газ), то задача про визначення рівнів енергії E_{kN} всього газу в цілому може бути зведена до задачі про визначення рівнів енергії окремої частинки ε_k , де k - сукупність квантових чисел, що характеризують стан частинки (спін, момент імпульсу і т.п.). Тоді енергії E_{kN} виражаться у вигляді сум енергій кожної з частинок. Позначимо через n_k число частинок в газі, що перебувають в кожному квантовому стані; ці числа n_k називають числами заповнення різних квантових станів.

Як знайти середні значення цих чисел? Скористаємось для цього розподілом Гіббса до сукупності всіх частинок, що перебувають в даному стані. Покладаючи в загальній формулі Гіббса зі змінним числом частинок (38.4) $E_k = n_k \varepsilon_k$, $N = n_k$ і приписуючи індекс до величини Ω , отримаємо розподіл ймовірностей різних значень n_k у вигляді:

$$f_{n_k} = e^{(\Omega_k + n_k \mu - n_k \varepsilon_k) / kT} \quad (1)$$

де Ω_k визначаються з умови нормування: $\sum_{n_k} f_{n_k} = 1 \Rightarrow e^{\Omega_k / kT} \sum_{n_k} e^{n_k (\mu - \varepsilon_k) / kT} = 1$,

звідки

$$\Omega_k = -kT \ln \sum_{n_k} \left(e^{(\mu - \varepsilon_k) / kT} \right)^{n_k} \quad (2)$$

Середні значення чисел заповнення k -го стану \bar{n}_k є, згідно з (38.5):

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}. \quad (3)$$

Ці формули застосуємо до систем тотожних частинок: ферміонів і бозонів.

а) Статистика Фермі-Дірака

Для ферміонів – частинок з напівцілим спіном – справедливий принцип Паулі: в кожному квантовому стані може одночасно перебувати не більше однієї частинки. Статистика, основана на цьому принципі, називається статистикою Фермі-Дірака. Очевидно, $n_k = 0$ або $n_k = 1$; підставляючи ці значення в (2), отримаємо:

$$\Omega_k = -kT \ln(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}).$$

$$\begin{aligned} \text{Згідно з (3) маємо: } \bar{n}_k &= -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}}, \text{ або} \\ \bar{n}_k &= \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Це і є функція розподілу для ідеального газу ферміонів. Як і вимагалось, $\bar{n}_k \leq 1$. Цей розподіл використовується для опису електронного газу в металах, протонно-нейтронної матерії в ядрах тощо.

При $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \ll 1$ отримаємо $\bar{n}_k \approx e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$, де $n_0 = e^{\frac{\mu}{kT}}$. Формула $\bar{n}_k \approx n_0 e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$ дає розподіл Больцмана для класичних частинок.

Розподіл Фермі нормується умовою

$$\sum_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_k - \mu)/kT}} = N, \quad (5)$$

де N - повне число частинок в газі. Це рівняння визначає в неявному вигляді хімічний потенціал як функцію температури T і загального числа частинок N в системі. Термодинамічний потенціал Ω всього газу отримується підсумовуванням Ω_k по всім станам:

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = -kT \sum_k \ln(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}). \quad (6)$$

б) Розподіл Бозе-Ейнштейна

Для частинок з цілим спіном немає обмежень на числа заповнення n_k і вони можуть мати довільні значення. Тоді, згідно з (2), використовуючи відому формулу для суми геометричної прогресії, отримаємо:

$$\begin{aligned} \Omega_k &= -kT \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k} = \left[\begin{array}{l} a_i = a_0 q^i, i = 0 \div n, a_0 = 1 \\ S_n = a_0 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}, q = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \end{array} \right] = \\ &= -kT \ln \left(1 \cdot \frac{q^{\infty} - 1}{q - 1} \right) = kT \ln(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}) \end{aligned} \quad (7)$$

причому ця прогресія буде збіжною для всіх ε_k тільки якщо виконувалась умова $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} < 1$, в тому числі при $\varepsilon_k = 0$. Тому повинно бути $\mu < 0$. (8)

Середні числа заповнення

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} - 1}. \quad (9)$$

Це є функція розподілу ідеального газу бозонів і називається розподілом Бозе-Ейнштейна. Як і функція розподілу Фермі-Дірака, розподіл (9) при $e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \ll 1$ переходить у формулу розподілу Больцмана.

Повне число частинок виражається формулою

$$N = \sum_k n_k = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/kT} - 1}, \quad (10)$$

а термодинамічний потенціал всього газу:

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = kT \sum_k \ln(1 - e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}). \quad (11)$$

§41. Формула Планка для випромінювання абсолютно чорного тіла

З точки зору квантової фізики електромагнітне випромінювання являє собою сукупність фотонів – частинок з енергією $\varepsilon = h\nu$ і масою спокою $m = 0$. Рівноважне теплове випромінювання абсолютно чорного тіла встановлюється за рахунок однакової кількості поглинутих і випромінених фотонів речовиною зі стінок. При цьому число фотонів N в фотонному газі є змінною величиною, а не заданою сталою, як у звичайному газі. Тому N повинно саме визначатись з умов теплової рівноваги. Умова мінімальності вільної енергії (при сталих T і V) приводить до $\partial F / \partial N = 0$. Але оскільки $(\partial F / \partial N)_{T,V} = \mu$, то ми отримуємо, що хімічний потенціал фотонного газу дорівнює нулю:

$$\mu = 0. \quad (1)$$

Підставляючи тепер в розподіл Бозе-Ейнштейна (фотони є бозонами як частинки з спіном 1) $\varepsilon = h\nu$ і $\mu = 0$, знайдемо так званий розподіл Планка:

$$\bar{n}_\nu = 1 / (e^{h\nu/kT} - 1). \quad (2)$$

Середня енергія фотонів з частотою ν дорівнює

$$\bar{\varepsilon}_\nu = h\nu \cdot \bar{n}_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (3)$$

Щоб знайти повну енергію фотонного рівноважного газу в об'ємі V , необхідно знайти число квантових станів фотонів з частотами в інтервалі між ν і $\nu + d\nu$. Розрахунки в рамках електродинаміки дають

$$dn(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (4)$$

Помноживши цю величину на середню енергію фотонів (3), отримуємо енергію випромінювання, що припадає на ділянку спектра $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$dE(\nu) = \bar{\varepsilon}_\nu \cdot dn(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \rho(\nu, T) \cdot V \cdot d\nu. \quad (5)$$

При $V = 1$ формула дає спектральну густину енергії ($dE(\nu) = \rho(\nu, T) \cdot V \cdot d\nu$):

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (6)$$

Ця формула називається формулою Планка. Вона зіграла історичну роль в створенні квантової теорії.

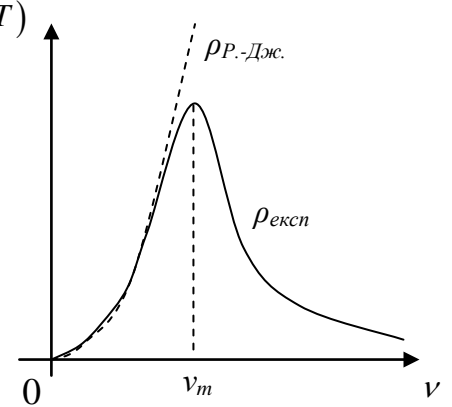
В області малих частот ($h\nu/kT \ll 1$), розклавши експоненту в знаменнику (6): $e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$, отримаємо класичну формулу Релея-Джинса (34.7) з $\Lambda = 8\pi$:

$$\rho_{P.-Дж.}(\nu, T) = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2. \quad (7)$$

Цей результат означає, що в граничному випадку низькоенергетичних фотонів корпускулярні властивості світла не проявляються і отримується згадана формула класичної фізики (див. мал.), вірна при низьких частотах.

З формули (7) ми можемо знайти частоту, на яку припадає максимум випромінювання. Умова максимуму:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \nu}\right)_T = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \left[3 - \frac{\frac{h\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right] = 0.$$



Поклавши тут $h\nu_{\max}/kT = y$, знайдемо рівняння $3(e^y - 1) = ye^y$, яке має один корінь, рівний наближено $y = 2,85$. Звідси находимо закон зміщення Віна:

$$\nu_{\max} \approx 2,85 \frac{k}{h} \cdot T. \quad (8)$$

Енергія електромагнітного випромінювання в одиниці об'єму (об'ємна густина випромінювання) отримується з (6) інтегруванням по частотам ν від 0 до ∞ :

$$\begin{aligned} u(T) &= \int_0^{\infty} p(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \left[y = \frac{h\nu}{kT} \right] = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{KT}{h} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \\ &= \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4 = \sigma T^4. \end{aligned} \quad (9)$$

Це є закон Стефана-Больцмана: енергія чорного випромінювання пропорційна четвертій степені абсолютної температури.

МОДУЛЬ 3. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ГАЗОВОГО СТАНУ

§42. Ідеальний газ як найпростіша статистична система

Вивчення реальних фізичних систем з великою кількістю частинок бажано почати з найпростішого випадку - ідеального газу.

В газоподібному стані густина речовини мала, тому середня відстань між молекулами виявляється дуже великою порівняно з їх геометричними розмірами. Завдяки цьому основну долю всього часу руху кожна з цих частинок знаходиться досить далеко від інших частинок газу.

Сили міжмолекулярної взаємодії швидко зменшуються з відстанню і стають дуже малими, коли молекули знаходяться на відстанях, набагато більших за їх геометричні розміри. Таким чином, характерною особливістю руху молекул в газі є малість міжмолекулярної взаємодії протягом переважної частини часу руху. Через відсутність взаємодії молекули газу рухаються рівномірно і прямолінійно до тих пір, поки не відбудеться зіткнення з стінкою посудини. При зіткненнях молекул між собою або з молекулами стінок посудини можна вважати, що вони не деформуються, тому можна вважати зіткнення пружними, як при зіткненнях звичайних твердих куль.

Статистичну систему, частинки якої взаємодіють між собою тільки при зіткненнях, а весь інший час рухаються як вільні, ми будемо називати ідеальним газом. Ідеальний газ розглядатимемо в стані теплової рівноваги, тобто будемо вважати, що температура і тиск у всьому взятому об'ємі газу сталі, і отже, в цьому випадку в газі відсутні будь-які напрямлені потоки, викликані конвекцією або перепадом тиску. Безпосереднє спостереження вказують на реальність подібного стану газу. Розгляд теплової рівноваги дозволяє ввести припущення, яке називають гіпотезою елементарного безпорядку (або молекулярного хаосу). Суть її зводиться до твердження, що при тепловій рівновазі рух молекул є максимально неупорядкованим, що відповідає деякому ідеальному, або елементарному безпорядку. Якби ми могли слідкувати за поведінкою окремих молекул, то ми не помітили б ніякої правильності в їх русі. Часті взаємні зіткнення і зіткнення з стінками, де умови зіткнення випадкові – все це приводить до того, що напрямок і швидкість руху молекули випадкові. В стані теплової рівноваги, який може тривати необмежений час, повністю відсутні переваги яких-небудь напрямків руху молекул і досягнута максимальна хаотичність руху. Гіпотеза елементарного безпорядку відповідає припущенням, що молекули газу розподіляються по всьому об'єму замкненої посудини з рівномірною густиною (тобто число молекул в одиниці об'єму стало по всьому об'єму) і молекули газу мають швидкості, рівномірно розподілені по всім напрямкам. Якби це було не так і існував би напрямок переважного руху молекул, то в цьому напрямку виник би потік газу. З досліду впливає, що у газі, який знаходиться у замкнутій посудині, виникнення сталого потоку газу неможливе.

Молекулярні зіткнення не тільки встановлюють рівномірний розподіл швидкостей по напрямкам, але й приводять до певного розподілу швидкостей молекул по абсолютній величині. Якби в початковий момент часу всі молекули мали однакові швидкості, то неупорядковані зіткнення між ними привели б до того, що частина молекул випадково отримала б надлишкову кінетичну енергію за рахунок інших, відповідно втративши частину енергії. Завдяки цьому рівність швидкостей молекул газу порушиться і в газі з'явиться деяка частина молекул, які мають більші і менші швидкості. Другими словами, в газі виникне деякий розподіл молекул по швидкостям. В газі існує деяке число молекул, які мають більші швидкості, і деяке число молекул з середніми і малими швидкостями.

Нашою задачею буде знаходження розподілу молекул ідеального газу по швидкостям. Цей розподіл повинен характеризуватись середнім числом молекул, які мають дане значення швидкості. Проте, з припущення про хаотичний характер молекулярного руху випливає, що можлива поява молекул з будь-якими швидкостями, так що розподіл молекул можна характеризувати тільки деякою неперервною функцією. Оскільки швидкості руху молекул змінюються неперервно, треба, звичайно, говорити не про число молекул, які мають точно задану швидкість, а про число молекул, які мають швидкості, близькі до неї.

§43. Розподіл Максвела молекул за швидкостями

Розподіл Максвела можна отримати, якщо застосувати канонічний розподіл Гіббса (§ 21) до однієї молекули, розглядаючи її як систему в термостаті, а всі інші молекули вважати належними до термостату. Канонічний розподіл Гіббса (21.3) дається формулою:

$$dw(q, p) = f(q, p)dqdp = Ce^{-H(q,p)/kT}. \quad (1)$$

Стосовно до 1-молекули в ідеальному газі ми можемо підставити в (1) енергію вільної частинки

$$H = \frac{p^2}{2m} - U = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (2)$$

і покладемо в (1) $dq = dx dy dz$, $dp = dp_x dp_y dp_z$. Тоді ймовірність того, що імпульси молекули лежать у проміжках $(p_x, p_x + dp_x; p_y, p_y + dp_y; p_z, p_z + dp_z)$, дорівнюватиме

$$dw(p_x, p_y, p_z) = Ce^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z. \quad (3)$$

Замінімо в (3) імпульси $p_x p_y p_z$ на швидкості $v_x = p_x/m, v_y = p_y/m, v_z = p_z/m$ і визначимо сталу C з умови нормування. Тоді отримаємо розподіл швидкостей молекул – формулу Максвела

$$dw(v_x, v_y, v_z) = d\omega(v_x)d\omega(v_y)d\omega(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (4)$$

З (4) густина розподілу Максвела для проекції швидкості v_x має вигляд:

$$f(v_x) = \frac{dw(v_x)}{dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot e^{-mv_x^2/2kT}; \quad (5)$$

ця функція визначає ймовірність попадання проекції швидкості v_x в інтервал $(v_x, v_x + dv_x)$.

Якщо число молекул в 1 см^3 дорівнює n , то розподіл Максвела дає можливість знайти середнє число молекул в 1 см^3 , що мають задану швидкість:

$$dn_{\vec{v}} = ndw(v_x, v_y, v_z) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (6)$$

З формули (4) можна знайти також ймовірність того, що модуль швидкості молекули лежить в інтервалі від v до $v + dv$. Перейшовши до сферичної системи координат у просторі швидкостей, зробимо заміну $(dv_x dv_y dv_z) \rightarrow 4\pi v^2 dv$, і отримаємо:

$$dw(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = F(v) dv. \quad (7)$$

Число ж молекул в 1 см^3 , які мають швидкості в інтервалі $(v, v + dv)$, визначається аналогічно формулі (6):

$$dn_v = ndw(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (8)$$

На мал. 1 зображена функція

$$f(v_x) = \frac{1}{n} \frac{dn_{v_x}}{dv_x} \quad - \quad \text{розподіл густини}$$

ймовірності по компоненті швидкості v_x , яка має зміст відносної кількості молекул з даного проекцією швидкості.

На мал. 2 зображена функція розподілу густини ймовірності по абсолютній швидкості $F(v) = \frac{1}{n} \frac{dn_v}{dv}$, або відносна кількість молекул в газі з даним модулем швидкості.

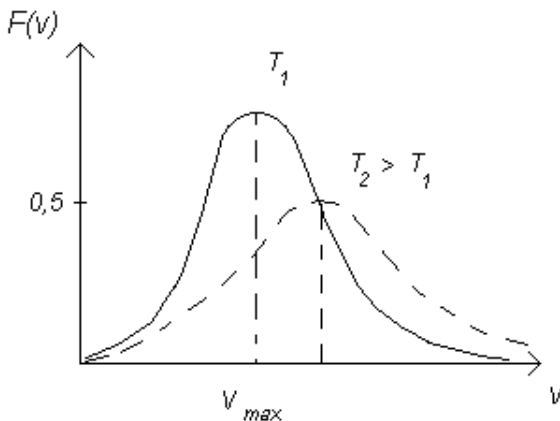
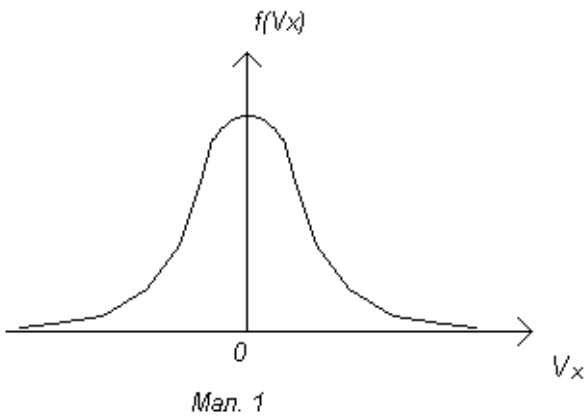
Число молекул в газі з дуже малими і дуже великими швидкостями виявляються досить малими. Проте завжди можна знайти деяке число дуже швидких і

дуже повільних молекул.

Розподіл молекул по швидкостям має максимум, який можна знайти з умови $F'(v) = 0$. Враховуючи явний вид функції $F(v)$ з (7):

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2 \quad \text{знайдемо найімовірнішу швидкість:}$$

$$\left(e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2 \right)' = 0; \quad 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \frac{mv}{kT} = 0; \quad v^2 = \frac{2kT}{m}; \quad v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (9)$$



З (9) випливає, що при підвищенні температури T найімовірніша швидкість змінюється в сторону більших v , а розподіл стає більш пологим.

Користуючись (7), можна знайти також значення середньоквадратичної швидкості:

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 dw(v) = \int_0^{\infty} v^2 \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \frac{3kT}{m}, \text{ відки } v_{cp.kv.} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (10)$$

Отриманий результат можна застосувати для знаходження середньої кінетичної енергії поступального руху молекул:

$$\bar{E}_{kin} = \frac{m}{2} \bar{v}^2 = \frac{m}{2} \cdot \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} kT. \quad (11)$$

Середнє значення деякої компоненти швидкості, наприклад, v_x :

$$\bar{v}_x = \int v_x dw(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = 0. \quad (12)$$

Середнє значення абсолютної величини швидкості:

$$\bar{v} = \int v dw(v) = \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1,13 \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (13)$$

§44. Ідеальний газ у зовнішньому полі. Розподіл Максвелла-Больцмана

Розглянемо випадок, коли ідеальний газ перебуває під дією зовнішнього поля. Тоді енергія кожної молекули дорівнюватиме

$$H = E_{kin} + E_{pot} = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z), \quad (1)$$

де потенціальна енергія є деякою координат ($U = U(x, y, z)$) і не залежить від швидкості. Знову розглянемо одну молекулу як систему в термостаті і запишемо загальну формулу Гіббса, яка тепер набуде вигляду:

$$dw = C e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dw(\vec{r}) \cdot dw(\vec{v}). \quad (2)$$

Ця формула була отримана різними способами Максвелом і Больцманом, тому виражений нею розподіл називають розподілом Максвелла-Больцмана.

У виразі (2) стоять функції, які розпадаються на співмножники, причому один з них залежить тільки від координат:

$$dw(x, y, z) = C_1 e^{-U(x, y, z)/kT} dx dy dz, \quad (3)$$

а другий – тільки від компонентів імпульсів:

$$dw(p_x, p_y, p_z) = C_2 e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z. \quad (4)$$

Останній співмножник цілком аналогічний виразу (43.3), отриманому в попередньому параграфі. Це означає, що у силовому полі в кожній частині реального простору при рівновазі має місце максвелівський розподіл швидкостей, незалежно від того, де знаходиться молекула і, навпаки, незалежно від швидкостей молекул існує певний розподіл числа молекул у просторі. Дія зовнішнього поля впливає, таким чином, на розподіл молекул в об'ємі газу, не порушуючи максвелівського розподілу швидкостей. При цьому приймається, що температура у всіх частинах об'єму газу є однаковою, що необхідно для рівноваги газу.

Розглянемо в якості прикладу дію сили тяжіння на однорідний газ. Ця задача пов'язана з важливою проблемою геофізики про рівновагу в земній атмосфері. Припустимо, що газ складається з однакових молекул. На кожен з них діє сила тяжіння i , отже, молекула має потенціальну енергію, яка дорівнює роботі підйому на деяку висоту. Вважаючи у заданих межах висот силу тяжіння сталою, і нехтуючи її залежністю від географічної висоти місця, візьмемо початок координат на рівні моря та спрямуємо вісі X та Y горизонтально, а вісь Z вертикально. Тоді потенціальна енергія молекули дорівнюватиме $U = mgz$, причому вона не залежить від x і y . У цьому випадку із загальної формули (2) отримаємо:

$$dw = dw(p_x, p_y, p_z) \cdot C_1 e^{-mgz/kT} dx dy dz. \quad (5)$$

З формули (5) легко знайти ймовірність того, що молекула незалежно від її швидкості перебуває на висоті між z і $z + dz$:

$$dw(z) = C_3 e^{-mgz/kT} dz. \quad (6)$$

З (6) видно, що ймовірність знаходження молекули на висоті z над поверхнею землі зменшується з висотою за експоненціальним законом. Звідси легко отримати добре відому барометричну формулу залежності концентрації n газу від висоти, якщо виходити з очевидної пропорції:

$$\frac{n(z)}{n_0} = \frac{dw(z)}{dw(0)} = \frac{C_3 e^{-mgz/kT} dz}{C_3 e^{-mg \cdot 0/kT} dz} = e^{-mgz/kT}. \text{ Отримаємо:}$$

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/kT}. \quad (7)$$

Враховуючи, що для ідеального газу тиск $p = nkT$, знайдемо також залежність тиску газу від висоти:

$$p(z) = p(0) e^{-mgz/kT}. \quad (8)$$

Отримані формули (7) і (8) називають барометричними.

Проте слід відмітити, що висновки, які випливають з барометричних формул, можна застосувати лише до газу, який знаходиться у замкнутій, термостатованій посудині. Отже, вони не придатні до реальної атмосфери. Це пояснюється тим, що атмосфера, по-перше, не є ізотермічною системою; по-друге, взагалі не може знаходитись в рівновазі. Останнє твердження стає зрозумілим, якщо замість наближеного виразу для потенціальної енергії використати вираз, який випливає з закону тяжіння Ньютона $U(r) = -G \frac{mM}{r}$.

Тоді $dw(r) = C_4 e^{+GmM/rkT} dV = C_4 e^{GmM/rkT} \cdot 4\pi r^2 dr$ - це є ймовірність зустріти молекулу на відстані r від центру Землі, причому нормувальний інтеграл $\int dw(r) = \infty$, тобто розходиться. Це означає, що в полі, яке спадає з відстанню як $1/r$, термодинамічна рівновага неможлива, і у будь-якій планеті відбувається розсіяння атмосфери. Інакше це можна показати із наявності у максвелівському розподілі молекул, які мають швидкості більші за другу космічну: $v > v_2 = \sqrt{2gR}$. Ці молекули і покидають атмосферу.

Формула (7) пояснює також, що у суміші газів важкі компоненти переважатимуть в нижніх шарах, а легкі – у верхніх. Також формула (7) була

використана у дослідах Перрена з колоїдними розчинами гумігуту, з їх результатів була визначена сталою Авогадро $N_A = R/k$.

§45. Теорема про рівномірний розподіл кінетичної енергії по ступеням вільності

В класичній статистичній фізиці має місце теорема про рівномірний розподіл, яка дозволяє дати просте розуміння температури як міри кінетичної енергії молекул. Ця теорема дозволяє в багатьох випадках просто знаходити середні значення енергії системи в залежності від температури, набагато простіше, ніж шляхом загального методу – знаходження інтегралів стану і вільної енергії. Ця теорема дуже корисна при розв'язанні питань, пов'язаних з обчисленням теплоємностей тіл.

Прийmemo, що при відповідному виборі узагальнених координат кінетична енергія системи N частинок має вигляд:

$$K = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i(q)}, \quad (1)$$

де m_i залежить від мас частинок i , взагалі кажучи, від координат. У прямокутній СК m_i - просто маса, а, наприклад, в сферичній СК кінетична

енергія одного атому $K = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\theta^2}{2mr^2} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2 \sin^2 \theta}$ так, що $m_r = m$, $m_\theta = mr^2$, $m_\phi = mr^2 \sin^2 \theta$.

Теорема про рівномірний розподіл полягає в тому, що середня кінетична енергія, яка припадає на одну ступінь вільності, тобто величина $\frac{p_i^2}{2m_i}$, однакова для всіх ступенів вільності і визначається тільки температурою згідно з рівністю

$$\overline{\frac{p_i^2}{2m_i}} = \frac{1}{2} kT. \quad (2)$$

Ми докажемо дещо більш загальне співвідношення:

$$\frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{2} kT. \quad (3)$$

Зрозуміло, що якщо $H = K + U(q)$, K має вигляд (1), то $\frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{2m_i}$, і формула

(3) перетворюється в (2). Середнє від $p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1}$ дорівнює:

$$\overline{p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1}} = \int e^{(F-H)/kT} p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = e^{F/kT} \underbrace{\int \dots \int}_{3N-1} dq_1 \dots dq_{3N} dp_2 \dots dp_{3N} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-H/kT} p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} dp_1.$$

Інтеграл по p_1 можна взяти по частинам:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-H/kT} p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} dp_1 = -kT \int_{-\infty}^{\infty} p_1 \frac{\partial e^{-H/kT}}{\partial p_1} dp_1 = -kT \left[p_1 e^{-H/kT} \Big|_{-\infty}^{\infty} \right] + kT \int_{-\infty}^{\infty} e^{-H/kT} dp_1. \quad (4)$$

Тоді

$$\overline{p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1}} = kT e^{F/kT} \underbrace{\int \dots \int_{3N} dq_1 \dots dq_{3n} dp_1 \dots dp_{3n}}_{Z = e^{-F/kT}} e^{-H/kT} = kT ,$$

що доказує формули (2-3).

При виведенні співвідношення (3) ми ніде не користувались тим, що p_i – імпульс. Суттєвим було тільки те, що квадратні дужки в (4) дорівнюють 0. Тому, якщо при збільшенні координат потенціальна енергія $U(q)$ теж зростає досить швидко, то і для похідних по координатам має місце рівність, аналогічна (3), а саме

$$\frac{1}{2} q_i \overline{\frac{\partial H}{\partial q_i}} = \frac{1}{2} kT . \quad (5)$$

Ця умова виконується, наприклад, для осцилятора (коливальної системи).

Для нього: $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$, так що (5) дає:

$$\frac{1}{2} x \overline{\frac{\partial H}{\partial x}} = \frac{k}{2} \overline{x^2} = \overline{V} = \frac{1}{2} kT , \quad (6)$$

тобто середня кінетична енергія $\overline{E_{kin}} = \overline{E_{pot}}$, що узгоджується з теоремою про віріал.

§46. Класична теорія теплоємності ідеального газу

Розглянемо питання про теплоємність одноатомних і багатоатомних ідеальних газів (ідеальних, тобто настільки розріджених, що силами взаємодії між молекулами можна знехтувати). Для цього скористаємось теоремою про рівномірний розподіл, не звертаючись до громіздкого загального методу обчислення статистичних інтегралів.

1 моль одноатомного газу складається з N_A молекул і має $3N_A$ ступенів вільності – по 3 на кожний атом. Ми враховуємо лише кінетичну енергію (взаємодії немає). На один ступінь вільності припадає середня енергія

$$\overline{\varepsilon}_1 = \frac{k}{2} T . \quad (1)$$

Для всього газу отримаємо внутрішню енергію:

$$U_{mol} = 3N_A \overline{\varepsilon}_1 = 3N_A \cdot \frac{kT}{2} = [N_A \cdot k = R] = \frac{3}{2} RT .$$

Звідси, згідно з (7.4), отримаємо

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R . \quad (2)$$

Використовуючи формулу Майера (7.8) $C_p = C_v + R$ при $m = M$, отримаємо:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} \approx 1,667 . \quad (3)$$

Це значення узгоджується з експериментальними значеннями для одноатомних газів: інертних газів (Ar, Ne, Xe), парів металів (Hg, K).

Для двох- і багатоатомних газів, молекули яких мають більш складну структуру, ніж у одноатомних, необхідно враховувати додатково кінетичну

енергію обертання молекул і кінетичну енергію їх відносного руху. Розглянемо, до яких висновків приводять припущення, що молекула рухається як тверде тіло. Будемо, отже, враховувати тільки обертання молекули як цілого. Тоді кожна молекула буде мати вже не 3, а $f > 3$ ступенів вільності. Якщо враховувати обертання тільки навколо двох осей, то $f = 5$. Загальне число ступенів вільності 1 моля газу дорівнює fN_A , і для середньої (кінетичної) енергії газу, користуючись теоремою про рівномірний розподіл, отримаємо:

$$U = fN_A \cdot \frac{kT}{2} = \frac{f}{2} RT.$$

Звідси

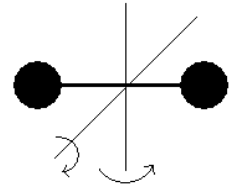
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R; \quad C_P = C_V + R = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R.$$

Відношення теплоємностей дорівнює:

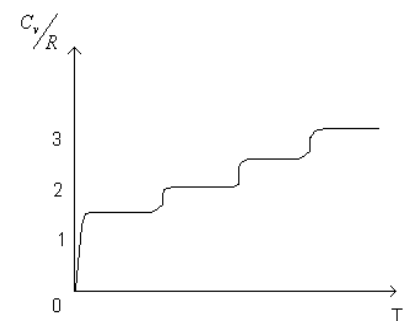
$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f} = 1 + \frac{2}{f}. \quad (4)$$

Воно тим менше, чим більше ступенів вільності молекули. Отже, у складних частинок відношення C_P/C_V повинно бути меншим, ніж для простих. Якісно цей висновок підтверджується на досліді. Так, для двоховалентних газів (N_2, H_2, O_2, \dots) при кімнатних температурах відношення C_P/C_V

близьке до $1,40 = 7/5$, що відповідає значенню $f = 5$. Таким числом ступенів вільності ($f = 5$) володіла б двоховалентна молекула, якщо її уявити собі як жорстку гантель (мал.). Обертання навколо поздовжньої вісі не враховується, і положення частинки визначається п'ятьма величинами: трьома координатами її центрів мас і двома кутами, які визначають напрямок поздовжньої вісі. Молярна теплоємність для такої моделі повинна складати

$$C_V = \frac{f}{2} R = \frac{5}{2} R.$$


І дійсно, при температурі, близькій до кімнатної, дослід показує, приблизно таку величину. Але виявляється, що теплоємність двоховалентних (і більш складних) газів залежить від температури – вона підвищується при підвищенні температури. Цей факт абсолютно незрозумілий з класичної точки зору. Здається, ніби при низьких температурах відбувається тільки поступальний рух ($f = 3$), до якого при підвищенні температури добавляється обертання, а потім і коливання атомів.



§47. Квантова теорія теплоємностей двоховалентних газів

Як було відмічено у попередньому параграфі, класичний закон рівномірного розподілу енергії по ступеням вільності добре справджується на досліді для одноатомних газів, але для газів, молекули яких складаються з кількох атомів, часто спостерігаються значні відхилення. Зокрема, для

двохатомних газів цей закон виконується лише у вузькому інтервалі температур, близьких до кімнатної температури. Отже, необхідна більш досконала, квантова теорія теплоємностей, яку ми в загальних рисах зараз розглянемо.

Ми удосконалимо модель гантелі (§46) для двохатомної молекули, розглядаючи тепер молекулу як систему двох атомів, що мають складну будову. Доступні ступені вільності двохатомної молекули визначаються видами руху, які можливі для цієї молекули. Це є поступальний рух молекули, як цілого, обертальний рух молекули відносно деяких осей, внутрішні коливання, внутрішні коливання атомів і зміна станів електронів в оболонках атомів, яка приводить до зміни потенціальної енергії молекул. З достатнім наближенням при тепловій рівновазі можна розглядати ці рухи незалежними один від одного, і це дає можливість розглядати наступні доступні ступені вільності руху молекули:

- 1) поступальні ступені вільності, які характеризуються $\bar{\varepsilon}_{\text{пост}}$ поступальною енергією;
- 2) обертальні ступені вільності, які характеризуються $\bar{\varepsilon}_{\text{оберт}}$ - обертальною енергією;
- 3) коливальні ступені вільності, які характеризуються $\bar{\varepsilon}_{\text{кол}}$ - коливальною енергією;
- 4) електронні ступені вільності, які характеризуються $\bar{\varepsilon}_{\text{ел}}$ - електронною енергією;

Повна енергія - внутрішня енергія газу – дорівнює сумі цих енергій:

$$U = \bar{\varepsilon}_{\text{пост}} + \bar{\varepsilon}_{\text{оберт}} + \bar{\varepsilon}_{\text{кол}} + \bar{\varepsilon}_{\text{ел}}. \quad (1)$$

Теплоємність C_V газу при сталому об'ємі дорівнюватиме

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{оберт}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{ел}}. \quad (2)$$

Кожен вид руху молекули вносить, як кажуть, свій вклад у значення повної енергії і у величину теплоємності. Ми не будемо робити кількісні розрахунки, а лише оцінимо загальний характер розподілу енергії згідно з формулами квантової статистичної фізики:

$$U = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \cdot N_A, \quad (3)$$

де N_A - загальне число молекул в 1 молі, ε_i - енергія i -го стану молекули.

При цьому необхідно враховувати, що коли значення енергії не квантовані (неперервний спектр), то формула (3) дає можливість знайти число молекул з енергією ε , яка відповідає даному ступеню вільності, і для всіх значень ε ми будемо мати велике число молекул. Звичайно, число молекул з більшою енергією буде менше за число молекул з малою енергією, але при неперервному розподілі всі молекули вносять дуже великий вклад у загальну енергію. Навіть при дуже низьких температурах при неперервному розподілі можна завжди знайти деяку кількість молекул з великою енергією поступального руху для даного ступеня вільності.

Навпаки, якщо для деякого ступеня вільності має місце дискретний розподіл енергії, тобто існують тільки квантовані рівні, то картина суттєво міняється. Нехай енергія найнижчого, основного рівня E_0 , а енергія наступного, збудженого рівня $E_1, E_1 > E_0$. Якщо $E_1 - E_0 \gg kT$, то згідно (3) ймовірність заповнення цього збудженого і наступних рівнів мала. Отже, дуже мала кількість молекул буде перебувати на цьому рівні і цей ступінь вільності є ніби «замороженим». При підвищенні температури до $kT \sim E_1 - E_0$ ймовірності переходів $E_0 \rightarrow E_1$ зростають і відбувається збудження відповідних рівнів, тобто підвищення теплоємності.

Для оцінки температурної залежності теплоємності і урахування квантових ефектів корисно ввести поняття характеристичної температури T_c . Якщо, як вище, E_0 - енергія основного (незбудженого) стану молекули для даного ступеня вільності, а E_1 - енергія 1-го збудженого рівня цього ж ступеня вільності, то зрозуміло, що величина вкладу в теплоємність визначиться відношенням

$$(E_1 - E_0) / kT.$$

Коли $E_1 - E_0 \gg kT$, то ступінь вільності практично не збуджується і вклад її в теплоємність наближається до 0, тоді як при $E_1 - E_0 \geq kT$ вклад збільшується, тому що при $E_1 - E_0 \geq kT$ ступінь вільності часто збуджується. Ці висновки стають цілком очевидними, якщо порівняти ймовірності w_1 і w_0 прирівняти до відношення заселеностей рівнів:

$$\frac{w_1}{w_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} = \frac{n_1}{n_0}. \quad (4)$$

Введемо характеристичну температуру співвідношенням:

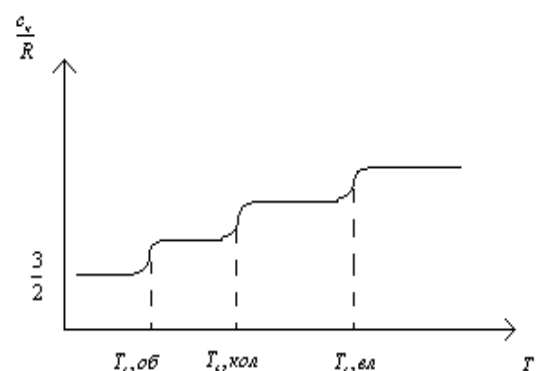
$$T_c = \frac{E_1 - E_0}{k}. \quad (5)$$

Тоді $\frac{n_1}{n_0} = \frac{w_1}{w_0} = e^{-T_c/T}$.

Очевидно, якщо температура досліду $T \ll T_c$, то відповідний ступінь вільності заморожений, і його вклад в теплоємність ≈ 0 . Навпаки, при $T > T_c$ даний ступінь вільності буде вносити помітний вклад в теплоємність газу C_v . Це відноситься, правда, тільки до квантових рівнів енергії. Порядок збудження відповідних рівнів визначається різницею енергії збудженого і основного станів, а саме:

$$\Delta E_{\text{пост}} \ll \Delta E_{\text{оберт}} \ll \Delta E_{\text{кол}} \ll \Delta E_{\text{ел}},$$

($\Delta E_{\text{пост}}$ - не квантована). Звідси випливає порядок «розморожування» ступенів вільності: при дуже низьких температурах існує три поступальних ступені вільності, при підвищенні температури по черговою появляються обертальні, потім коливальні і електронні вклади в C_v (див. мал.). Це відповідає зазначеній у попередньому



параграфі, незрозумілій з точки зору класичної статистичної фізики, залежності теплоємності від температури. Отже, залежність теплоємності від температури отримує пояснення лише в рамках квантової статистичної фізики.

§48. Статистична термодинаміка ідеального газу

Застосуємо методику обчислення термодинамічних величин до ідеального одноатомного газу. Будемо вважати, що молекули газу не взаємодіють між собою і стан кожної з N молекул газу характеризується тільки її положенням в просторі і відповідними імпульсами. Система має, таким чином, $3N$ ступенів вільності.

Для знаходження термодинамічних параметрів газу перш за все треба обчислити інтеграл станів Z . Функція Гамільтона газу дорівнює

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2) + \sum_{k=1}^N U(x_k, y_k, z_k). \quad (1)$$

При цьому потенціальна енергія U всередині посудини дорівнює 0, а біля стінок приймає дуже великі додатні значення, що відповідає відбиванню молекул від стінки:

$$U = \begin{cases} 0, & \text{всередині посудини} \\ \infty, & \text{на стінках посудини} \end{cases}$$

Інтеграл станів дорівнює:

$$Z = \int e^{-H/kT} dqdp = \int e^{-\frac{U(x_1, y_1, z_1)}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots \int e^{-\frac{U(x_N, y_N, z_N)}{kT}} dx_N dy_N dz_N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{1x}^2}{2mkT}} dp_{1x} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{Nz}^2}{2mkT}} dp_{Nz}.$$

В інтегралах по координатам для внутрішніх точок $U = 0$, $e^{-U/kT} = 1$; біля стінок $U \rightarrow \infty$ і $e^{-U/kT} \rightarrow 0$. Тому $\iiint e^{-U(x_k, y_k, z_k)/kT} dx_k dy_k dz_k = \iiint_V dx_k dy_k dz_k = V$, де V - об'єм посудини. Кожен з інтегралів по імпульсам дорівнює:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_{ix}^2/2mkT} dp_{ix} = \left[p_{ix}^2/2mkT = \xi^2 \right] = (2mkT)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = (2\pi mkT)^{1/2}.$$

Таким чином, отримуємо для інтегралу станів:

$$Z = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

Тепер знайдемо вільну енергію:

$$F = -kT \ln Z = -kTN \ln V - \frac{3}{2} NkT \ln T - \frac{3}{2} NkT \ln 2\pi m. \quad (2)$$

Відповідно, рівняння стану ідеального газу:

$$p = - \left(\frac{dF}{dV} \right)_T = \frac{NkT}{V} = nkT, \quad (3)$$

де $n = \frac{N}{V}$ - концентрація газу.

Рівняння (3) еквівалентно рівнянню Клапейрона-Менделєєва. Дійсно, якщо виразити число молекул у газі N через число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ і кількість речовини ν :

$$N = \nu N_A, \quad (4)$$

$$\text{тоді тиск } p = \nu \frac{N_A kT}{V} = \nu \frac{RT}{V}, \text{ де } R = kN_A \quad (5)$$

- універсальна газова стала. Кількість речовини можна також обчислити за масою газу і її молярній масі

$$\nu = \frac{m}{M}. \quad (6)$$

Тоді з (5) випливає

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (7)$$

Внутрішню енергію знайдемо за формулою (12.17):

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3NkT}{2} = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT. \quad (8)$$

Звідси одразу отримаємо теплоємність газу при сталому об'ємі

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3N_k}{2} = \frac{3}{2} \frac{m}{M} R. \quad (9)$$

Зокрема, для одного моля ($m = M$) теплоємність дорівнює $C_V \cdot M = \frac{3}{2} R$, що співпадає з результатами §46.

§49. Неідеальні гази

Рівняння стану ідеального газу часто можна застосувати з достатньою точністю до реальних газів. Це наближення, проте, може виявитись недостатнім, і тоді виникає необхідність урахування відхилень реального газу від ідеальності, зв'язаних із взаємодією його молекул. Але в цьому випадку виникають труднощі з обчисленням статистичного інтегралу Z . Наближено Z можна знайти, якщо вважати все ж газ достатньо розрідженим – настільки, щоб можна було знехтувати потрійними, четверними і т. д. зіткненнями молекул, і припустити, що їх взаємодія здійснюється лише шляхом парних зіткнень.

Розглянемо для простоти одноатомний реальний газ, в якому є слабка взаємодія молекул, причому потенціальна енергія пари молекул u_{ik} швидко наближається до 0 із збільшенням відстані між ними. Рух молекул можна розглядати класично, тому гамільтоніан газу буде:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < k} u_{ik}(\vec{r}_i - \vec{r}_k). \quad (1)$$

Позначимо через dV_1, dV_2, \dots, dV_n координатні елементи об'єму для першої, другої і т. д. молекул. Інтеграл станів матиме вигляд:

$$Z = \int e^{-H/kT} dqdp = \int e^{-\sum_{i=1}^N p_i^2 / 2mkT} dp_{ix} dp_{iy} \dots dp_{Nz} \cdot \int e^{-\sum_{i < k} u_{ik} / kT} dV_1 dV_2 \dots dV_N.$$

Інтегрування по імпульсам може бути виконано так, як і у випадку ідеального газу. Тому інтегралу станів можна надати вигляду:

$$Z = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N} \cdot \int dV_1 \int dV_2 e^{-U_{12}/kT} \int dV_3 e^{-\frac{U_{13}+U_{23}}{kT}} \dots \int e^{-(U_{1N}+U_{2N}+\dots+U_{N-1N})/kT} dV_N. \quad (2)$$

Виконаємо інтегрування по dV_N , тобто по координатам N -ї частини. Для цього покладемо попередньо $e^{-u_{kN}/kT} = 1 + \eta_{kN}$. Очевидно, η_{kn} відмінне від 0 тоді, коли молекули « k » і « N » перебувають досить близько одна від одної.

Оскільки густина газу невелика і потрібні зіткнення дуже рідкі, то ми дуже рідко спостерігатимемо випадки, коли більше ніж одна з величини η_{kn} одночасно відмінна від 0. Тому підінтегральний вираз в останньому інтегралі в (2) можна записати так:

$$e^{-(u_{1N}+u_{2N}+\dots+u_{N-1N})/kT} = \prod_{k=1}^{N-1} e^{-u_{kN}/kT} = \prod_{k=1}^{N-1} (1+\eta_{kN}) \approx 1 + \sum_{k=1}^{N-1} \eta_{kN} + \sum_{ke} \eta_{kN}\eta_{eN} + \dots \quad (3)$$

Всіма добутками η_{kN} між собою знехтуємо. Тоді останній інтеграл дасть $N-1$ однакових членів:

$$\int e^{-\sum_{k=1}^{N-1} u_{kN}/kT} dV_N = \int \left(1 + \sum_{k=1}^{N-1} \eta_{kN} \right) dV_N = V + \sum_{k=1}^{N-1} \int \eta_{kN} dV_N = \left[\eta_{kN} = e^{-u_{iN}/kT} - 1 \right] \quad (4)$$

$$= V + (N-1) \int \left(e^{-u_{iN}/kT} - 1 \right) dV_N = V - (N-1)\omega,$$

оскільки всі молекули однакові.

При цьому інтеграл $\omega = \int \left(1 - e^{-\frac{u_{iN}}{kT}} \right) dV_N$ вже не залежить від координат першої молекули (тому що u_{iN} проінтегровано по всім можливим \vec{r}_N , а u_{kN} залежить від різниці $\vec{r}_k - \vec{r}_N$). Тому результат останнього інтегрування може винести за всі попередні інтеграли. Тоді передостанній інтеграл дасть $V - (N-2)\omega$ і т. д., і взагалі

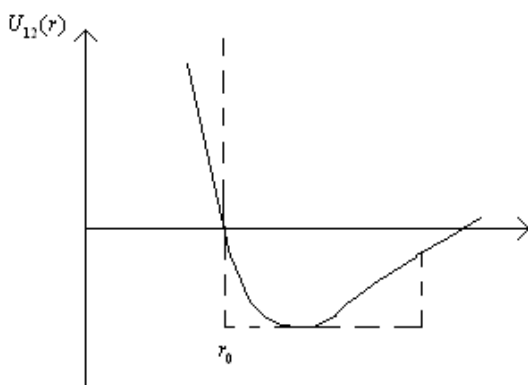
$$Z = (2\pi mkT)^{3/2N} \prod_{k=0}^{N-1} (V - k\omega) = (2\pi mkT)^{3/2N} \cdot V^N \cdot \prod_{k=0}^{N-1} \left(1 - k \frac{\omega}{V} \right). \quad (5)$$

Визначимо вільну енергію реального газу. Оскільки перші два співмножники в (5) дають $Z_{id} = (2\pi mkT)^{3/2N} \cdot V^N$ ідеального газу, то

$$F_{real} = -kT \ln Z = F_{id} - kT \sum_{k=0}^{N-1} \ln \left(1 - k \frac{\omega}{V} \right). \quad (6)$$

Вважаючи $N\omega \ll V$, розкладемо \ln в ряд ($\ln(1+x) \approx x$) і збережемо тільки перший доданок. Тоді

$$F_{real} = F_{id} + kT \sum_{k=0}^{N-1} k \frac{\omega}{V} = F_{id} + kT \frac{\omega}{V} \sum_{k=0}^{N-1} k = F_{id} + kT \frac{\omega}{V} \cdot \frac{N(N-1)}{2} \approx F_{id} + kT \frac{\omega}{V} \cdot \frac{N^2}{2}. \quad (7)$$



Для подальших розрахунків нам потрібно знати залежність ω від температури. Розглянемо функцію $u_{12}(r)$, де r - взаємна відстань між молекулами. Вона має вигляд, зображений на малюнку. При $r < r_0$ $u_{12} > 0$ і дуже велика, при $r > r_0$ $u_{12} < 0$ і мала (інакше б дві молекули могли б об'єднатись в єдиний комплекс). Розіб'ємо область інтегрування в інтегралі ω на частину $r < r_0$, де $u_{12} \approx \infty$ (цей інтеграл буде

дорівнювати $\frac{4}{3}\pi r_0^3$) і частину з $r > r_0$, в якій розкладемо експоненту в ряд:

$$\omega = \frac{4}{3} \pi r_0^3 + \int_{r_0}^{\infty} \left[1 - \left(1 - \frac{u_{12}}{kT} + \dots \right) \right] 4\pi r^2 dr = \frac{4}{3} \pi r_0^3 + \frac{1}{kT} \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 u_{12}(r) dr. \quad (8)$$

Позначимо тепер

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 \frac{N}{2} = b, \quad \frac{N^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} u_{12}(r) 4\pi r^2 dr = -a \quad (u_{12} < 0). \quad (9)$$

Тоді

$$F_{\text{real}} = F_{\text{id}} - \frac{a}{V} + \frac{kTNb}{V}, \quad (10)$$

$$p = -\frac{\partial F_{\text{real}}}{\partial V} = \frac{NkT}{V} - \frac{a}{V^2} + \frac{kTNb}{V^2} = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{V^2}. \quad (11)$$

Оскільки $b \ll V$, то $1 + \frac{b}{V} \approx \frac{1}{1 - b/V}$ і, отже,

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{NkT}{V} \cdot \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \frac{NkT}{V - b}; \quad \text{або} \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = NkT. \quad (12)$$

Це є рівняння стану неідеального газу Ван-дер-Ваальса. Хоч при його виведенні суттєво припускалось, що $b \ll V$ (об'єм, що займають молекули, значно менше за об'єм газу) і рівняння стану отримано у виді (11), придатному тільки для малих густин, у формі (12) воно виявляється наближено справедливим і для рідин, коли $b \sim V$.

Якісно наявність доданку $\frac{b}{V}$ рядом з 1 відповідає тому, що при скінчених розмірах молекул зростає частота ударів об стінки (за рахунок зменшення V). Доданок $-\frac{a}{V^2}$ зобов'язаний тому, що внаслідок взаємного притягання потенціальна енергія молекули нижче за все в середині посудини і тому, згідно з розподілом Гіббса $f = e^{(F-H)/kT}$, густина газу біля стінок менше, ніж в середині. Це й зменшує імпульс, переданий стінці, на $\frac{a}{V^2}$.

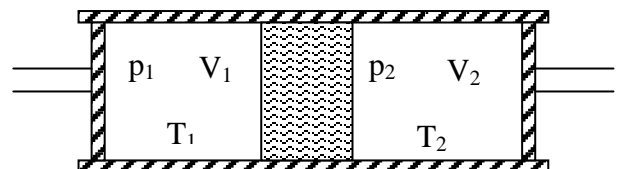
З виразу для вільної енергії згідно з співвідношенням (11.17) знайдемо внутрішню енергію неідеального газу:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = F_{\text{id}} - T \left(\frac{\partial F_{\text{id}}}{\partial T} \right)_V - \frac{a}{V} + \frac{kTNb}{V} - T \frac{kNb}{V} = U_{\text{id}} - \frac{a}{V}. \quad (13)$$

Звідси для теплоємності отримаємо $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_{\text{id}}$, тому що добавка $\frac{a}{V}$ не залежить від температури.

§50. Процес Джоуля-Томсона

Важливу роль в сучасній техніці відіграє процес, при якому газ, що початково займав об'єм V_1 при сталому тиску p_1 , виходить з посудини і переходить, знову при сталому тиску p_2 , у посудину з об'ємом V_2 . Цей процес отримав назву дроселювання або процесу Джоуля-Томсона.



Процес дроселювання є одним з основних методів отримання низьких температур в сучасній кріогенній техніці. Фактично процес дроселювання здійснюється шляхом повільного продавлювання газу з однієї посудини в другу через пористу перегородку. Продавлювання газу відбувається в адіабатичних умовах, для чого апарат покривається теплоізолюючим матеріалом. (В реальних виробничих умовах процес Джоуля-Томсона здійснюється дещо інакше – роль поршнів виконує компресор, який створює перепад тисків і стаціонарний потік газу, а роль пористої перегородки – вентиль).

Доведемо, що процес Джоуля-Томсона відбувається при сталій ентальпії

$$H = pV + U. \quad (1)$$

Нехай деяка кількість газу, що займав зліва об'єм V_1 , займає після продавлювання об'єм V_2 . Зміна внутрішньої енергії газу $U_2 - U_1$ дорівнює роботі, виконаній над газом $p_1V_1 - p_2V_2$, звідси

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 = A = p_1V_1 - p_2V_2 &\Rightarrow U_1 + pV_1 = U_2 + pV_2 \Rightarrow \\ H_1 = H_2 \quad \text{або} \quad H(p_1, T_1) = H(p_2, T_2) = \text{const}. \end{aligned} \quad (2)$$

Вважаючи зміни тиску $\Delta p = p_2 - p_1$ і температури $\Delta T = T_2 - T_1$ малими, із сталості ентальпії в цьому процесі знайдемо:

$H(p, T) = \text{const} \Rightarrow \Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p = 0$. Звідси визначимо зміну температури на одиницю зміни тиску:

$$\chi = \frac{\Delta T}{\Delta p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}.$$

$$\text{З §8, формула (8.5)} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p. \quad (3)$$

Крім того, згідно з (12.19), H виражається через термодинамічний потенціал Φ : $H = \Phi + TS$, тому

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial(\Phi + TS)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = [(11.20)] = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

$$\text{Отже,} \quad \chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{1}{C_p} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right]. \quad (4)$$

Застосуємо перш за все формулу (4) до ідеального газу. При цьому виявляється, що $\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$. Таким чином, при дроселюванні ідеального газу не відбувається зміни його температури. Цей результат пояснюється тим, що внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму і тому не змінюється при його розширенні.

Для дослідження формули (4) у випадку реальних газів зручно в правій частині перейти до змінних T і V , користуючись співвідношенням

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T} \Rightarrow$$

$$\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left[V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \right] \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\lambda \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{C_p}, \quad (5)$$

де $\lambda = V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. При цьому згадаємо, що $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0!$

У випадку реального газу енергія взаємодії між молекулами і, отже, внутрішня енергія залежать від об'єму. Якщо газ описується рівнянням Ван-дер-Ваальса (49.12):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = NkT = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V - b};$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RTb}{(V - b)^2}.$$

$$\text{Звідси} \quad \lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V - b)^2}. \quad (6)$$

Оскільки $(\partial p / \partial V) < 0$, то знак похідної $(\partial T / \partial p)_H$ співпадає із знаком величини $\lambda = V(\partial p / \partial V)_T + T(\partial p / \partial T)_v$. Отже, при $\lambda < 0$ маємо від'ємний ефект Джоуля-Томсона – просочування газу через перегородку супроводжується нагріванням; при $\lambda > 0$ - позитивний ефект – газ охолоджується, а при $\lambda = 0$ маємо так звану точку інверсії, де відбувається зміна знаку ефекту. Точка інверсії визначається рівнянням

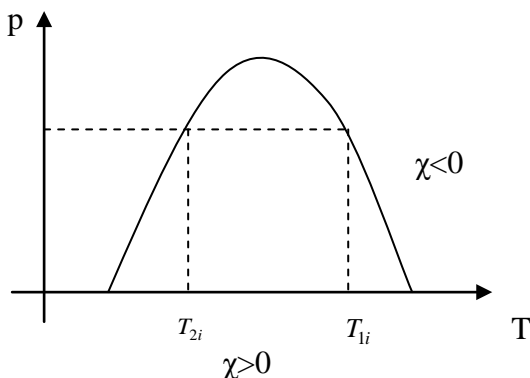
$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RT_i b}{(V - b)^2} = 0. \quad (7)$$

Оскільки нас цікавить температура інверсії як функція тиску, виключимо з цього рівняння об'єм за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса. З рівняння (7) знайдемо: $\frac{V - b}{V} = \sqrt{\frac{RT_i b}{2a}}$. Позначимо $\sqrt{\frac{RT_i b}{2a}} = x$. Тоді

$$V = \frac{b}{1 - x}; \quad V - b = \frac{bx}{1 - x}. \quad (8)$$

Підставляючи (8) в рівняння Ван-дер-Ваальса, отримаємо рівняння для x :

$$x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{pb^2}{a}\right) = 0. \quad (9)$$



$$\text{Звідси} \quad x = \frac{2}{3} \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}} \right] = \sqrt{\frac{RT_i b}{2a}} \quad \text{і}$$

температура інверсії дорівнює:

$$T_i = \frac{8a}{9Rb} \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}} \right]^2 \quad (\text{див. мал.}) \quad (10)$$

На площині pT крива має куполоподібну форму. Область позитивного ефекту лежить всередині

кривої. Для більшості газів (крім водню і гелію) верхні температури інверсії T_{2i} більші за кімнатні і для них уже при кімнатних температурах $\lambda > 0$. Отже, ефект Джоуля-Томсона приводить до зниження температури газу, з чим зв'язане їх технічне використання в установках для зрідження азоту і т.д., тому що T_{1i} лежить в області рідкого стану.

Для H_2 і He при уживаних тисках верхні температури інверсії дуже низькі, і при кімнатних температурах процес Джоуля-Томсона приводить до нагрівання газу. В зв'язку з цим для зрідження H_2 і He необхідне їх попереднє охолодження нижче температури інверсії іншими методами. Для водню використовується охолодження з допомогою теплового контакту з рідким азотом, а для гелію з рідким воднем.

§51. Умова хімічної рівноваги

Хімічна реакція, що протікає в суміші реагуючих речовин, приводить в кінці кінців до встановлення стану рівноваги, в якому кількість кожної речовини більше вже не змінюється. Цей випадок термодинамічної рівноваги називають хімічною рівновагою. Будь-яка хімічна реакція протікає, взагалі кажучи, в обох напрямках; до встановлення рівноваги один з напрямків реакції переважає над іншим, а при рівновазі обидві протилежні реакції протікають з такими швидкостями, що загальні числа частинок кожної з реагуючих речовин залишаються незмінними. Предметом термодинаміки в застосуванні до хімічних реакцій є вивчення лише хімічної рівноваги.

Суттєво, що стан хімічної рівноваги не залежить від того, при яких умовах відбувалась реакція (навіть незалежно від наявності чи відсутності каталізатора); він залежить тільки від тих умов, в яких перебуває суміш реагуючих речовин в самому стані рівноваги. Тому при виводі умови хімічної рівноваги можна робити любі припущення про те, як протікала реакція.

Перш за все домовимося записувати хімічні реакції у вигляді символічних рівностей, перенісши всі члени в одну сторону:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (1)$$

де A_i - хімічні символи реагуючих речовин, а коефіцієнти ν_i - цілі позитивні або негативні числа. Наприклад, для реакції $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, переписавши рівняння реакції у вигляді $2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0$, отримаємо коефіцієнти $\nu_{H_2} = -2$, $\nu_{O_2} = -1$, $\nu_{H_2O} = +2$, тобто $\nu_i > 0$ для виникаючих молекул і $\nu_i < 0$ для зникаючих.

Припустимо, що реакція проходила при сталих температурі і тиску. При таких процесах рівновага настає при мінімумі термодинамічного потенціалу: $d\Phi = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i = 0$, що за умов $T = const$, $p = const$ дає:

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (2)$$

Зміни числа N_i при реакції зв'язані між собою рівняннями реакції: зрозуміло, що якщо N_1 змінилися на ν_1 , то кожне з інших N_i чисел зміниться на ν_i . Другими словами, можна сказати, що $dN_i / dN_1 = \nu_i / \nu_1$. Враховуючи це, співвідношення (2) можна записати у вигляді:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (3)$$

Це і є умова хімічної рівноваги. Воно отримується з рівняння реакції (1) заміною хімічних символів A_i відповідними хімічними потенціалами μ_i . Якщо в системі протікає декілька хімічних реакцій, то рівновага визначається рядом рівнянь виду (3).

§52. Закон діючих мас

Розглянемо умови хімічної рівноваги в суміші ідеальних газів. Хімічні потенціали можуть бути знайдені із співвідношень:

$$\begin{aligned} \Phi &= U - TS + pV; \quad U = \sum_i N_i (C_{V_i} T + q_i); \\ S &= \sum_i N_i [C_{P_i} \ln T - R \ln p_i + S_{0_i}]; \quad pV = \sum_i N_i RT, \end{aligned} \quad (1)$$

де p_i - парціальний тиск ідеального газу:

$$p_i = p \frac{N_i}{\sum_i N_i} = px_i, \quad (2)$$

x_i - концентрація i -го газу, q_i - внутрішня енергія моля газу при $T = 0$ (хімічна енергія, яка включає енергію зв'язку молекул і атомів газу), S_{0_i} - стала ентропія.

Звідси знаходимо хімічні потенціали:

$$\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = C_{P_i} T + q_i - C_{P_i} T \ln T - S_{0_i} T + RT \ln p_i = RT \ln p_i + \chi_i(T); \quad (3)$$

χ_i називаються хімічними сталими.

Підставляючи (3) в умову хімічної рівноваги (51.3), отримаємо:

$$\sum_i \nu_i (RT \ln(px_i) + \chi_i) = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \ln x_i = -(\ln p) \cdot \sum_i \nu_i - \frac{\sum_i \nu_i \chi_i(T)}{RT} \quad (4)$$

$$\text{або, потенціуючи, } e^{\sum_i \nu_i \ln x_i} = e^{-\sum_i \nu_i \ln p - \sum_i \nu_i \chi_i(T)/RT} \Rightarrow \prod_i x_i^{\nu_i} = K(p, T), \quad (5)$$

де величина $K(p, T)$ називається сталою реакції і визначається формулою

$$K(p, T) = p^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[-\sum_i \nu_i \chi_i(T) / RT \right] \quad (6)$$

і залежить від тиску, температури і конкретної реакції. Формула (5) виражає закон діючих мас. Ліва частина цієї формули фактично являє собою дріб, в чисельнику якого стоять концентрації виникаючих ($\nu_i > 0$), а в знаменнику – зникаючих ($\nu_i < 0$) речовин. Тому чим більша стала реакції $K(p, T)$, тим більше рівновага зміщена в сторону кінцевих продуктів реакції і навпаки. У зв'язку з цим суттєво знати, як K залежить від тиску і температури. Що стосується залежності від тиску, то вона визначається множителем $p^{-\sum_i \nu_i}$ і в залежності від величини $\sum_i \nu_i$, можна виділити 3 випадки:

1. $\sum_i \nu_i > 0$. В результаті реакції число молекул (а отже, і об'єм газу) зростає. В цьому випадку збільшення тиску приводить до зменшення сталої реакції і, отже, до зменшення виходу кінцевих продуктів реакції.

2. $\sum v_i < 0$. Число молекул (і об'єм газу) зменшується в ході реакції. В цьому випадку із зростанням тиску стала реакції і вихід кінцевих продуктів зростають.

3. $\sum v_i = 0$. Число молекул (і об'єм газу) не міняється в ході реакції. В цьому випадку стала реакції і вихід кінцевих продуктів не залежать від тиску.

Що стосується залежності константи від температури, її визначення вимагає додаткових припущень про властивості газів і тому тут не розглядається.

§53. Кінетичне рівняння Больцмана

Як відмічалось у §43, 44, присвячених розподілам Максвелла і Больцмана, в ідеальному газі кожному молекулу можна вважати окремою квазізамкнутою підсистемою. В нерівноважному стані її функція розподілу, крім координат x, y, z і компонентів імпульсу p_x, p_y, p_z буде залежати також від часу: $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Знайдемо рівняння, якому задовольняє нерівноважна функція розподілу. Позначимо через dn число молекул, зображувальні точки яких лежать в елементі фазового простору $d\gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d\vec{p} dV$ в момент часу t . Тоді $dn = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\gamma$. Тут $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ вважається нормованою на n – число частинок у одиниці об'єму.

У подальшому ми будемо користуватись класичним наближенням. Зміна величини dn з часом обумовлена зіткненнями між молекулами газу. Якщо в результаті зіткнення двох молекул з імпульсами \vec{p}_2 і \vec{p}_3 одна з них набуває імпульсу \vec{p} , то при цьому зображуюча її точка попадає в елемент фазового простору $d\gamma$. Якщо, навпаки, молекула, що мала імпульс \vec{p} , зіткнувшись з іншою молекулою, набуває нового імпульсу, її зображуюча точка виходить з об'єму $d\gamma$. Тому зміну числа частинок в елементі фазового об'єму за

одиницю часу можна написати у вигляді: $\frac{d(dn)}{dt} = \frac{df(\vec{r}, \vec{p}, t)d\gamma}{dt} = (b - a)d\gamma$, де $(ad\gamma)$ - число молекул, що покидають елемент об'єму $d\gamma$ в результаті зіткнень типу $(\vec{p}, \vec{p}_1) \rightarrow (\vec{p}_2, \vec{p}_3)$, і $(bd\gamma)$ - аналогічно, число молекул, які попадають в елемент фазового об'єму $d\gamma$ в результаті зіткнень типу $(\vec{p}_2, \vec{p}_3) \rightarrow (\vec{p}, \vec{p}_1)$ за 1с.

Таким чином, маємо $\frac{df}{dt} = b - a$.

Оскільки координати і імпульси частинки змінюються з часом, тобто є функціями часу ($\vec{r} = \vec{r}(t), \vec{p} = \vec{p}(t)$), тому повну похідну $\frac{df(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt}$ можна представити у вигляді

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_x} \frac{dp_x}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_y} \frac{dp_y}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_z} \frac{dp_z}{dt}$$

або
$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{\vec{p}}{m} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F},$$

де $\vec{p}/m = \vec{v}$ - швидкість молекули, а $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}$ - сила, що діє на молекулу з боку поля. Отже, рівняння для f має вигляд:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = I, \quad (1)$$

де $I = b - a$ називається інтегралом зіткнень, а саме рівняння (1) називається кінетичним рівнянням.

Кінетичне рівняння набуває реального змісту після визначення виду інтеграла зіткнень. Його можна знайти для достатньо розрідженого газу, в якому зіткнення відбуваються тільки попарно. Припустимо, що зіткнення молекул носять пружний характер, тобто зберігаються імпульс і енергія

$$\vec{p}_1 + \vec{p} = \vec{p}_3 + \vec{p}_2, \quad (2)$$

$$\vec{p}_1^2 + \vec{p}^2 = \vec{p}_3^2 + \vec{p}_2^2, \quad (3)$$

(в (3) враховано, що маси молекул однакові).

Процес пружного зіткнення характеризуватимемо ефективним перерізом розсіяння в елемент тілесного кута $d\Omega_1$:

$$d\sigma = \sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) d\Omega_1, \quad (4)$$

де $v_{\text{відн.}} = |\vec{v} - \vec{v}_1|$ - відносна швидкість молекул, α - кут розсіяння.

Кожна з $dn = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} dV$ молекул, що мають імпульс \vec{p} , зазнають за 1с зіткнення з молекулами, які мають імпульс \vec{p}_1 і знаходяться в циліндрі з висотою $v_{\text{відн.}}$ і площею основи $d\sigma$. Число останніх дорівнює $v_{\text{відн.}} d\sigma f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}$. Тому повне число попарних зіткнень, що зазнають за 1с молекули із фазового об'єму $d\gamma$, дорівнює:

$$dn \cdot dn_1 = v_{\text{відн.}} \sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) d\Omega_1 f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} dV f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1$$

Для знаходження $ad\gamma$ ми повинні врахувати, що будь-яке зіткнення, яке зазнає частинка з імпульсом \vec{p}_1 , приводить до зміни \vec{p} і виходу її із об'єму $d\gamma$. Тому $ad\gamma = d\vec{p} dV \cdot \iint v_{\text{відн.}} \sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1 d\Omega_1$ або

$$a = \iint v_{\text{відн.}} \sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1 d\Omega_1. \quad (5)$$

Інтегрування в (5) ведеться по всьому тілесному куту Ω і всіх значеннях імпульсу \vec{p}_1 . Аналогічно можна знайти число зіткнень, в результаті яких в об'ємі $d\gamma$ з'являться молекули, тобто число зіткнень типу $(\vec{p}_2, \vec{p}_3) \rightarrow (\vec{p}, \vec{p}_1)$. Число зіткнень молекул з імпульсами \vec{p}_2 і \vec{p}_3 за 1с дорівнює

$$v'_{\text{відн.}} \cdot \sigma(v'_{\text{відн.}}, \alpha) d\Omega_1 f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) f(\vec{p}_3, \vec{r}, t) dV d\vec{p}_2 d\vec{p}_3,$$

де $v'_{\text{відн.}} = |\vec{v}_2 - \vec{v}_3|$. Величина $bd\gamma$ буде отримана інтегруванням останнього виразу по всім значенням імпульсів \vec{p}_2 і \vec{p}_3 , що задовольняють умовам (2) і (3):

$$bd\gamma = dV \iiint v'_{\text{відн.}} \cdot \sigma(v'_{\text{відн.}}, \alpha) f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) f(\vec{p}_3, \vec{r}, t) d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 d\Omega_1. \quad (6)$$

При цьому із законів збереження енергії і імпульсу випливає

$$v'_{\text{відн.}} = \frac{1}{m} |\vec{p}_2 - \vec{p}_3| = \frac{1}{m} |\vec{p} - \vec{p}_1| = v_{\text{відн.}}.$$

Перейдемо від інтегрування по $d\vec{p}_2 d\vec{p}_3$ до інтегрування по $d\vec{p} d\vec{p}_1$. Просте обчислення дає модуль якобіана: $|\partial(\vec{p}_2, \vec{p}_3)/\partial(\vec{p}, \vec{p}_1)| = 1$, тому $d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 = d\vec{p} d\vec{p}_1$.

Підставляючи все це в (6), знайдемо:

$$b = \iint v_{\text{відн.}} \cdot \sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) f(\vec{p}_3, \vec{r}, t) d\vec{p}_1 d\Omega_1 \quad (7)$$

У функціях $f(\vec{p}_2, \vec{r}, t)$ і $f(\vec{p}_3, \vec{r}, t)$ для виконання інтегрування вектори \vec{p}_2 і \vec{p}_3 повинні бути виражені через \vec{p} і \vec{p}_1 .

За допомогою знайдених виразів для b і a інтеграл зіткнень можна написати у вигляді:

$$I = b - a = \iint v_{\text{відн.}} \cdot \sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) [f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) f(\vec{p}_3, \vec{r}, t) - f(\vec{p}, \vec{r}, t) f(\vec{p}_1, \vec{r}, t)] d\vec{p}_1 d\Omega_1. \quad (8)$$

Підставляючи значення інтегралу зіткнень в (1), отримуємо рівняння:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \iint v_{\text{відн.}} \cdot \sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) [f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) f(\vec{p}_3, \vec{r}, t) - f(\vec{p}, \vec{r}, t) f(\vec{p}_1, \vec{r}, t)] d\vec{p}_1 d\Omega_1. \quad (9)$$

В подальшому для скорочення записів будемо писати замість $f(\vec{p}_2, \vec{r}, t)$, $f(\vec{p}_3, \vec{r}, t)$, $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$, $f(\vec{p}_1, \vec{r}, t)$ відповідно f , f_1 , f_2 , f_3 і замість $\sigma(v_{\text{відн.}}, \alpha) \rightarrow \sigma$. В цих позначеннях маємо:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \iint v_{\text{відн.}} \cdot \sigma [f_2 f_3 - f f_1] d\vec{p}_1 d\Omega_1. \quad (10)$$

Знайдене рівняння (9) [або (10)] для функції розподілу називається кінетичним рівнянням Больцмана. З математичної точки зору воно є нелінійним інтегро-диференціальним рівнянням з частинними похідними.

Кінетичне рівняння Больцмана відіграє важливе значення не тільки у фізичній кінетиці ідеального газу, а й для інших фізичних систем, які досить далекі від ідеального газу, але за формальними ознаками задовольняють вимогам, покладеним в основу виведення кінетичного рівняння Больцмана.

§54. Кінетичні явища в газах

Розв'язок кінетичного рівняння у загальному випадку однорідного газу або суміші газів являє досить складну задачу. Але існує один метод дослідження кінетичних явищ у газах, який приводить до досить хороших результатів і є настільки елементарним, що викладається в курсі загальної фізики. Мова йде про теорію переносу в наближенні довжини вільного пробігу.

Основою цієї теорії є припущення, що незважаючи на неоднорідний стан газу, розподіл швидкостей у кожній точці є рівноважним максвелівським розподілом з локальним значенням температури і густини:

$$f_0(p, x) = n(x) \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-p^2/2mkT}, \quad (1)$$

де $n(x)$ - число частинок в одиниці об'єму, віднесене до точки \vec{x} .

Припустимо, що зміна характеристик газу, наприклад, густини або температури, відбувається вздовж вісі x . Тоді в кожній точці газу, згідно із зробленим припущенням, маємо максвелівський розподіл $f_0(p, x) \equiv f_0$.

Проведемо уявну площину $x_1 = const$, в якій довільна величина, що залежить від стану газу, віднесена до одиниці об'єму, має значення $\omega(x_1)$, однакове на всій площині. Знайдемо середній потік величини ω через 1см^2 поверхні $x = x_1 = const$, що переноситься частинами газу за 1с. За визначенням

$$j_x = \left(\int v_x \omega(x) f_0(\vec{p}, x) d\vec{p} \right)_{x=x_1}.$$

Нехай деяка молекула досягає площини $x = x_1$, рухаючись під кутом θ . Вона приходить з площини $x = x_2$, що відстоїть від площини $x = x_1$ на відстані $\Delta x = x_1 - x_2 = \lambda \cos \theta$, не зазнаючи на своєму шляху ніяких зіткнень.

Згідно з сформульованим вище припущенням, частинка в площині $x = x_2$ мала рівноважне значення характерної величини $\omega(x_2)$. Якщо для простоти викладок прийняти, що всі молекули мають однакову довжину вільного пробігу, потік величини ω через площину $x = x_2$, з урахуванням того, що $v_x = v \cos \theta$, дорівнює

$$j_x = \int v \cos \theta \cdot \omega(x_1 - \lambda \cos \theta) f_0(\vec{p}, x_1) d\vec{p}.$$

Розкладаючи ω в ряд по степеням довжини вільного пробігу, знайдемо

$$j_x = \int v \cos \theta \cdot \omega(x_1) f_0(\vec{p}, x_1) d\vec{p} - \lambda \frac{d\omega}{dx} \int v \cos^2 \theta \cdot f_0(\vec{p}, x_1) d\vec{p}.$$

Перший інтеграл при інтегруванні по куту θ дорівнює 0 ($\int_0^\pi \cos \theta d\theta = 0$). В другому, виконуючи інтегрування по кутам, отримаємо

$$j_x = -\frac{1}{3}(\lambda \bar{v}) \frac{d\omega}{dx}. \quad (2)$$

Формула (2) зв'язує потік величини ω з її градієнтом $\frac{d\omega}{dx}$ і характерними газовими величинами λ і \bar{v} .

Якщо, зокрема, ω являє собою число молекул домішок одного газу в іншому в 1см^3 , тобто $\omega = cN = n$, де c - концентрація газу, N - число частинок в 1см^3 основного газу, а n - число атомів домішок, то ми маємо явище дифузії – явище самодовільного перемішування частинок різного сорту, для якого формула (2) дає

$$j_c = -\frac{1}{3}(\lambda \bar{v})N \frac{dc}{dx} = -DN \frac{dc}{dx} = -D \frac{dn}{dx}, \quad (3)$$

де $D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$ - коефіцієнт дифузії. Якщо помножити це рівняння на масу однієї молекули домішки m , то прийдемо до емпіричного закону Фіка для дифузії:

$$dM = j_c m dS dt = -D \frac{d\rho}{dx} dS dt, \quad (4)$$

де $\rho = mn$ - густина (масова) домішки, dM – маса домішок, що проходять за час dt через площадку dS .

У випадку, коли під ω ми розуміємо середню енергію молекул $\omega = \bar{\varepsilon}(T)N$, формула (2) дає потік тепла:

$$j_q = -\frac{1}{3} \lambda \bar{v} N \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} \frac{dT}{dx} = -\chi \frac{dT}{dx}, \quad (5)$$

де коефіцієнт χ , що носить назву коефіцієнта теплопровідності газу, дорівнює

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} N \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = \frac{1}{3} \lambda \cdot C_V. \quad (6)$$

Формула (5) виражає закон теплопровідності Фур'є, що описує явище переносу тепла – явище теплопровідності.

Розглянемо, нарешті, газ, в якому відбувається систематичний ламінарний (пошаровий) плин в площині (xy) . Якщо рух газу викликається рухом з швидкістю u однієї пластини відносно іншої нерухомої пластини, то в'язка сила, що діє на 1 см^2 рухомої пластини, виражається емпіричними законом

$$F_x = \eta \frac{du}{dx}. \quad (7)$$

Емпіричний закон (7) можна легко отримати з кінетичної теорії, якщо врахувати, що сила F дорівнює потоку імпульсу у напрямку, протилежному вісі x , який припадає на 1 см^2 пластинки. Покладаючи $\omega = muN$, де m - маса однієї молекули, знайдемо:

$$-j_x = F_x = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} N m \frac{du}{dx}. \quad (8)$$

Знак мінус вказує, що потік імпульсу напрямлений до пластини. Порівнюючи (8) з (7), знаходимо:

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} N m = \frac{\lambda}{3} \bar{v} \rho. \quad (9)$$

Оскільки всі три кінетичних коефіцієнти визначаються значенням $\lambda \bar{v}$, між ними існують співвідношення

$$\chi = \frac{\eta C_V}{m} = D C_V \quad (10)$$

Точні значення кінетичних коефіцієнтів D , χ , η , знайдені шляхом розв'язку кінетичного рівняння Больцмана, відрізняються від знайдених вище оціночних розрахунків лише числовими коефіцієнтами, що мають порядок 1.

МОДУЛЬ 4. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНОГО СТАНУ

§55. Властивості рідин

Рідини і тверді тіла відрізняються від газів значно більшою щільністю і, відповідно, меншою відстанню між молекулами, через що для них вклад міжмолекулярних взаємодій у термодинамічні параметри є значним. Через цю особливість рідкий і твердий стани речовини відносять до конденсованого стану.

Рідина – це агрегатний стан речовини, проміжний між твердим і газоподібним. Рідині притаманні деякі властивості твердого тіла (зберігає свій об'єм, утворює поверхню, має певну міцність на розрив) і газу (приймає форму посудини, в якій знаходиться, може переходити в газ). В той же час рідина має тільки їй притаманні особливості, з яких найбільш характерна – плинність (текучість).

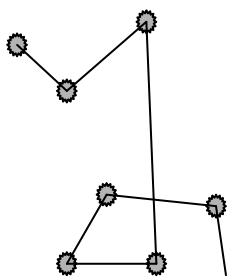
По хімічному складу розрізняють однокомпонентні, або чисті рідини і двох – або багатокомпонентні суміші (розчини). По фізичній природі рідини діляться на нормальні (звичайні) рідини, рідкі кристали з сильно вираженою анізотропією і квантові рідини (рідкі He^3 , He^4 і їх розчини).

Нормальні рідини макроскопічно однорідні і ізотропні при відсутності зовнішніх впливів. Ці властивості зближують рідини з газами, але різко відрізняють їх від анізотропних кристалічних твердих тіл. Аморфні тверді тіла (наприклад, смола, віск, парафін, скло) є переохолодженими рідинами і відрізняються від звичайних рідин значно більшою в'язкістю.

При нагріванні або зменшенні густини властивості рідин (теплопровідність, в'язкість, ...) наближаються до властивостей газів, тоді як біля температури кристалізації більшість параметрів рідин (густина, теплоємність, ...) близькі до таких же параметрів твердих тіл, що говорить про те, що тепловий рух в рідинах і твердих тілах біля температури кристалізації носить приблизно однаковий характер.

Наявність сильної міжмолекулярної взаємодії обумовлює існування поверхневого натягу на межі рідини з іншим середовищем, який приводить до цілого ряду капілярних явищ.

Цікаво, що якщо для газів відношення середньої потенціальної енергії міжмолекулярної взаємодії до середньої кінетичної енергії теплового руху $\varepsilon_n / \varepsilon_k \ll 1$, для твердих тіл $\varepsilon_n / \varepsilon_k \gg 1$, то для рідин $\varepsilon_n / \varepsilon_k \sim 1$. Це означає, що інтенсивності упорядковуючих міжмолекулярних взаємодій і розупорядковуючого теплового руху молекул мають близькі значення, чим і визначається вся специфіка рідкого стану.



Тепловий рух молекул рідини складається із поєднання колективних коливальних рухів того ж типу, що й в кристалах, і здійснюваних час від часу скачків молекул із одних тимчасових положень рівноваги (центрів коливань) в інші. Кожен скачок відбувається при отриманні молекулою енергії активації, достатньої для розриву її зв'язків з оточуючими молекулами і переходу в оточення інших

молекул. В результаті великого числа таких скачків молекули рідини більш або менш швидко переміщуються (самодифузія). Характерні частоти скачків складають $10^{11} - 10^{12} \text{ c}^{-1}$ для низькомолекулярних рідин, набагато менше – для високомолекулярних, а в окремих випадках, наприклад, для сильнов'язких рідин і скла, можуть виявитись надзвичайно низькими.

При наявності зовнішньої сили, яка зберігає свій напрямок більш тривалий час, ніж інтервали між скачками, молекули переміщуються в напрямку цієї сили. Таким чином, статична або низькочастотна механічна дія приводить до прояву текучості рідин як сумарного ефекту від великого числа міжмолекулярних переходів між тимчасовими положеннями рівноваги. Але при частоті дії, яка перевершує характерні частоти молекулярних скачків, у рідини спостерігаються ефекти пружності, типові для твердих тіл.

В рамках молекулярної теорії однорідність і ізотропність нормальних рідин пояснюється відсутністю у них далекого порядку у взаємних положеннях і орієнтаціях молекул. Молекули, розташовані далеко одна від одної, виявляються статистично незалежними. В рідких кристалах далекий порядок спостерігається лише в орієнтації молекул, але він відсутній в розташуванні їх центрів мас.

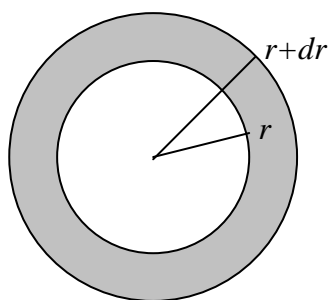
Рідини інколи діляться на неасоційовані і асоційовані, у відповідності з простотою або складністю їх термодинамічних властивостей. Припускається, що в асоційованих рідинах є порівняно стійкі групи молекул – комплекси, які проявляють себе як одне ціле. В деяких розчинах існування подібних комплексів доказано прямими фізичними методами. За структурою і способом опису рідини діляться на прості і складні. До простих відносяться однокомпонентні атомарні рідини (рідкі чисті метали, зріджені інертні гази і, умовно, малоатомні симетричні молекули, наприклад, CCl_4).

§56. Статистична теорія рідкого стану

Задача побудови статистичної теорії рідкого стану речовини зводиться до того, щоб описати найважливіші властивості рідини за допомогою уявлень про рух і взаємодію молекул. Основною задачею є виведення рівняння стану і термодинамічних функцій з використанням статистики Гіббса.

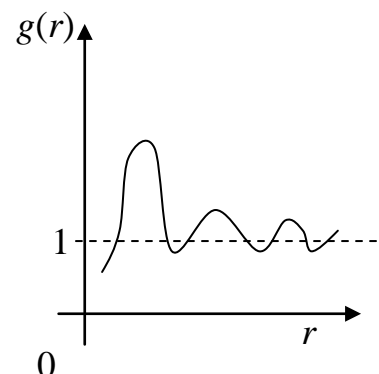
Необхідно відмітити, що різноманітність властивостей рідин і те, що рідкий стан є проміжний між твердим і газоподібним станами, створюють великі труднощі для побудови статистичної теорії рідини. Вже давно була розроблена кінетична теорія газів і в деталях побудована теорія твердих тіл, але й тепер немає завершеної теорії рідини, хоч успіхи тут несумнівні.

Один з напрямків статистичної фізики рідкого стану оснований на використанні так званих радіальних функцій



розподілу (Кірквуд, Боголюбов, Борн, Івон, Грін). Цей напрямок на даний час найбільш розвинутий і досяг суттєвих результатів.

Візьмемо деяку довільну молекулу і



розглянемо її взаємодію з іншими молекулами, які знаходяться від неї на відстані від r до $r + dr$, тобто в об'ємі сферичного шару $dV = 4\pi r^2 dr$ (мал. зліва). Ймовірність того, що якась молекула попаде в цей шар, пропорційна відношенню $\frac{dV}{V}$, де V - об'єм системи:

$$dw(r) = g(r) \frac{dV}{V} = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V} \quad (1)$$

(для газу $dw(r) = \frac{dV}{V}$).

Функція $g(r)$ називається радіальною функцією розподілу. Її вид для рідин схематично показано на правому малюнку за даними рентгенографічного аналізу. Величина $g(r)$ є безрозмірною і визначає собою ймовірність того, що якась молекула буде перебувати на відстані r від іншої якоїсь молекули. Для газів $g(r) = 1$, тоді як для рідин $g(r) \rightarrow 1$ при великих r , тому що в рідинах далекий порядок відсутній, і тільки при малих r проявляється деяка структура рідини. Хід функції показує, що молекули розташовуються по відношенню до даної ніби шарами, тобто місцями більш густо, а місцями – розріджено. Подібне явище ми мали б при розміщенні великого числа більярдних куль на столі; і дійсно, цей ефект підтверджено на моделях. В газах він відсутній.

Вихідним положенням статистичної теорії рідин є канонічний розподіл Гіббса:

$$dw(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N) = C e^{-H(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N)/kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{p}_N, \quad (2)$$

де введені позначення $d\vec{r}_1 \equiv dx, dy, dz, \dots, d\vec{p}_N = dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}$.

Функція Гамільтона системи N частинок:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3)$$

дозволяє розбити ймовірність (2) на 2 співмножники:

$$dw(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N) = dw(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \cdot dw(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N),$$

де

$$dw(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = C_1 e^{-\sum_i \vec{p}_i^2 / 2mkT} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = \prod_{i=1}^N dw(\vec{p}_i) \quad (4)$$

є розподілом молекул по імпульсам, який співпадає з розподілом Максвела:

$$dw(\vec{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-p^2/2mkT} d\vec{p}, \quad (5)$$

а співмножник

$$dw(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Q_N} e^{-V_N/kT} dV_1 \dots dV_N \quad (6)$$

визначає ймовірність попадання i -ї молекули в об'єм $dV_i \equiv d\vec{r}_i$ в околі точки з координатами $\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i)$. Величина

$$Q_N = \int \dots \int_V e^{-V_N/kT} dV_1 \dots dV_N \quad (7)$$

називається конфігураційним інтегралом. Він входить в інтеграл станів:

$$Z \equiv \int \dots \int e^{-H(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N)/kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{p}_N = (2\pi mkT)^{3N/2} \cdot Q_N, \quad (8)$$

через який виражаються термодинамічні функції системи (див. §21, 48, 49), а саме: внутрішня енергія

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} NkT + kT^2 \cdot \frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial T}, \quad (9)$$

та тиск:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \cdot \frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial V}. \quad (10)$$

Наприклад, для ідеального газу $V_N = 0, Q_N = V^N$ і звідси

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad p = kT \frac{N}{V} = nkT \quad (§48). \quad (11)$$

Так от, якщо припустити, що взаємодія молекул в рідині носить парний характер, і знехтувати 3х-частинковими та багаточастинковими взаємодіями, то

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij}), \quad (12)$$

де $u(r_{ij})$ - потенціальна енергія двох молекул i та j , що знаходяться на відстані r_{ij} одна від одної. Тоді можна показати, що внутрішня енергія:

$$\begin{aligned} U = U_0 + \bar{U}_N &= \frac{3}{2} NkT + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int u(r_{12}) g(r_{12}) dV_1 dV_2 = [\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2] = \\ &= \frac{3}{2} N_k T + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (13)$$

і рівняння стану:

$$pV = NkT - \frac{N^2}{6V} \int \frac{du(r)}{dr} g(r) r \cdot 4\pi r^2 dr. \quad (14)$$

Як бачимо використання обох важливих рівнянь (13) і (14) вимагає знання двох функцій $u(r)$ і $g(r)$. Перша з них може бути знайдена із загальної теорії молекулярної взаємодії. Для простих рідин $u(r)$ потенціал взаємодії виражається, як правило, двома доданками, один з яких залежить від сил притягання, а другий обумовлений силами відштовхування. Найбільш поширеним видом цієї функції є так званий потенціал Ленарда-Джонса у формі

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, \quad (15)$$

де σ - ефективний діаметр частинки, ε - константа, що визначає собою глибину потенціальної ями.

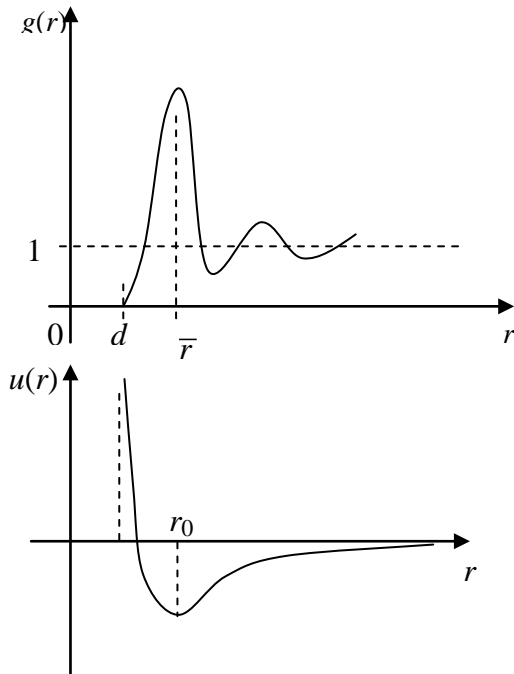
Друга функція $g(r)$, яка дає радіальний розподіл, може бути розрахована теоретично, але цей розрахунок приводить до дуже громіздких рівнянь, розв'язати які в загальному вигляді неможливо. На певних моделях (наприклад, модель твердих куль) у певному наближенні вдається отримати аналітичні результати, але переважно розрахунки ведуться з допомогою ЕОМ і дають непогане співвідношення з експериментальними даними. Є також можливість знайти $g(r)$ емпірично із даних з рентгенівського розсіяння в рідинах.

§57. Віріальний ряд. Рівняння Ван-дер-Ваальса

Рівняння стану (56.14) можна переписати у вигляді:

$$p = nkT - \frac{n^2}{6} \int_0^{\infty} ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr \quad \left(u'(r) = \frac{du}{dr} \right), \quad (1)$$

де $n = N/V$ - концентрація атомів в речовині. З цього рівняння можна отримати феноменологічне рівняння щільного (густого) середовища. Для цього скористаємось тим, що, як виявляється, радіальна функція має помітний пік при деякій мінімальній відстані між атомами \bar{r} , який досягається біля точки, де потенціальна енергія пари атомів $u(r)$ має мінімум (див. малюнки). Таким чином, область інтегрування по r в (1) зручно поділити на 2 частини, розташовані справа і зліва від \bar{r} :



$$p = nkT - \frac{n^2}{6} \int_0^{\bar{r}} ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr - \quad (2)$$

$$- \frac{n^2}{6} \int_{\bar{r}}^{\infty} ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr$$

Оскільки при $r > \bar{r}$ сили взаємодії в рідині стають притягуючими, а функція $g(r)$

осцилює при значеннях $r > \bar{r}$, наближаючись до 1, то вираз

$$a \approx \frac{1}{6} \int_{\bar{r}}^{\infty} ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr > 0 \quad (3)$$

повинен бути додатнім і практично не залежним від густини і температури.

Значно важче оцінити другу частину інтегралу, оскільки вона описує вплив потужних сил відштовхування, які утримують атоми на відстані. При $d < r < \bar{r}$ радіальна функція зростає, а похідна $u'(r)$ від'ємна, тому весь вираз сильно залежить від густини і температури. Але фактично важливо лише одне – атоми не можуть накладатись один на одного, тому при будь-якому зовнішньому тискові на щільне середовище існує найбільша густина упакування, яку не можна перевищити. Другими словами, існує мінімальний середній атомний об'єм b . Цей ефект виключеного об'єму можна врахувати, покладаючи

$$nkT - \frac{n^2}{6} \int_d^{\bar{r}} ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr \approx \frac{nkT}{1 - nb}. \quad (4)$$

Тоді з (2) – (4) одразу отримуємо рівняння стану для щільного середовища (густі газу; рідини):

$$(p + an^2)(1 - nb) = nkT \quad \text{або} \quad \left(p + \frac{\tilde{a}}{V^2} \right) (V - \tilde{b}) = NkT, \quad (5)$$

яке співпадає з рівнянням (49.12), виведеним для неідеальних газів і носить назву рівняння Ван-дер-Ваальса (1873р.).

Формула (5), запропонована вперше в 1873р., зберегла своє значення як сама проста і правдоподібна формула для опису властивостей щільних газів і

рідин. Коефіцієнти a і b легко підганяються під дослідні дані для широкого інтервалу густин і температур.

Рівняння Ван-дер-Ваальса є відверто феноменологічним. Воно є спрощеним наслідком віріального рівняння стану, або віріального ряду:

$$p = nkT(1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots), \quad (6)$$

якщо в ньому покласти $B_2 = b - \frac{a}{kT}$. Перший доданок в (6) відповідає ідеальному газу, $B_2(T), B_3(T), \dots$ - віріальні коефіцієнти, які відповідають урахуванню взаємодій молекул в групах з 2, 3 і т.д. молекул.

§58. Умови рівноваги фаз

Поняття фази є узагальненням і уточненням поняття агрегатного стану речовини. Прикладом фази може бути пара, що перебуває в рівновазі зі своїм конденсатом; кристал, що перебуває у рівновазі зі своїм розплавом і т.п. Отже, фазою називають фізично однорідну частину системи, яка відрізняється своїми фізичними властивостями від інших її частин і відділена від них чітко вираженою межею. Відмітимо, що у системі, в якій фази перебувають у рівновазі, незначна зміна зовнішніх умов (наприклад, підведення тепла) приводить до того, що деяка кількість речовини переходить з однієї фази в іншу (плавлення, кипіння і т.д.), тому, вивчаючи умови рівноваги фаз, ми одночасно вивчаємо протікання так званих фазових переходів.

Напишемо умови рівноваги двох фаз. Перш за все, як і для любых тіл що перебувають у рівновазі, повинні бути рівними температури T_1 і T_2 обох фаз:

$$T_1 = T_2 \equiv T. \quad (1)$$

Потім повинна виконуватись умова рівності тисків в обох фазах:

$$p_1 = p_2 \equiv p, \quad (2)$$

тому що на поверхні їх дотикання сили, з якими обидві фази діють одна на одну, повинні бути рівними за величиною і протилежними за напрямком.

Оскільки тиск і температура двохфазної системи є сталі, для дослідження її рівноваги скористаємось умовою мінімуму її термодинамічного потенціалу $\Phi = \Phi(T, P, N_1, N_2)$, де N_1 і N_2 - кількість частинок у кожній фазі. Згідно з (13.2) та (13.3) маємо:

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0, \quad (3)$$

де $\mu_1 = (\partial\Phi / \partial N_1)_{T,p,N_2}$, $\mu_2 = (\partial\Phi / \partial N_2)_{T,p,N_1}$ - хімічні потенціали першої і другої фаз відповідно; або, в силу $dT = 0$, $dp = 0$:

$$d\Phi = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0. \quad (4)$$

Але, оскільки повне число частинок залишається сталим ($N_1 + N_2 = \text{const}$), то $dN_2 = -dN_1$, і згідно з (4) отримуємо $dN_1(\mu_1 - \mu_2) = 0$, або $\mu_1 = \mu_2$. Якщо потенціали виражені як функції від тиску і температури, то звідси ми отримаємо рівняння:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad (5)$$

з якого тиск і температура фаз, що перебувають в рівновазі, можуть бути виражені як функції один одного. Отже, дві фази можуть перебувати в рівновазі між собою не при будь-яких тискові і температурі; задання однієї з

цих величин цілком визначає іншу. Зв'язок між ними

$$p = p(T) \quad (6)$$

відображає на площині p, T криву рівноваги двох фаз (див. §3).

§59. Фазові переходи I-го роду. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Для того, щоб знайти рівняння кривої рівноваги фаз $p = p(T)$ в конкретному випадку, згідно з §58, необхідно мати аналітичний вираз для хімічних потенціалів обох фаз. Проте, можна, не знаючи конкретного виразу хімічних потенціалів $\mu_1(p, T), \mu_2(p, T)$, знайти диференціальне рівняння для цієї кривої. Для цього продиференціюємо умову (58.5). Маємо: $d\mu_2 = d\mu_1$, або

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_1}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_2}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_2}{\partial T} dT. \quad (1)$$

З формули (1) знаходимо

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} - \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} - \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)}. \quad (2)$$

Рівняння (2) і є розшукуваним рівнянням кривої рівноваги. Для приведення його до остаточного вигляду виразимо величини, що входять у нього, через безпосередньо вимірювані. Згідно з (12.21) та (14.3) маємо:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T, \quad \mu = \frac{\Phi}{N}, \quad (3)$$

тому

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Phi}{N} \right) = -\frac{S}{N} = -s; \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\Phi}{N} \right) = \frac{V}{N} = v, \quad (4)$$

де N - число частинок, s та v - ентропія і об'єм, що припадають на одну частинку. Підставляючи це в (2), знаходимо:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \cdot \frac{N_A}{N_A} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}. \quad (5)$$

Тут S і V – ентропія і об'єм, віднесені до 1 моля речовини у відповідній фазі. (5) і є диференціальним рівнянням кривої рівноваги фаз. Воно одночасно є рівнянням переходу від однієї фази до іншої. При цьому фазові переходи, що зустрічаються в природі, можна розбити на 2 класи: фазові переходи I-го і II роду. В цьому параграфі ми зупинимось на фазових переходах I-го роду, які характеризуються тим, що при них скачком змінюються ентропія і об'єм. Скачкоподібна зміна ентропії означає, що, наприклад, перехід від фази “1” до фази “2” супроводжується виділенням або поглинанням прихованого тепла. У розрахунку на 1 моль воно визначається виразом:

$$Q_{12} \equiv L = T(S_1 - S_2), \quad (6)$$

що приводить до рівняння рівноваги

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}, \quad (7)$$

де $\Delta V = V_1 - V_2$ - зміна молярного об'єму. Рівняння (7) називається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. Воно визначає зміну тиску фаз при зміні T , або зміну тиску з T вздовж кривої фаз. Та ж формула, написана у вигляді

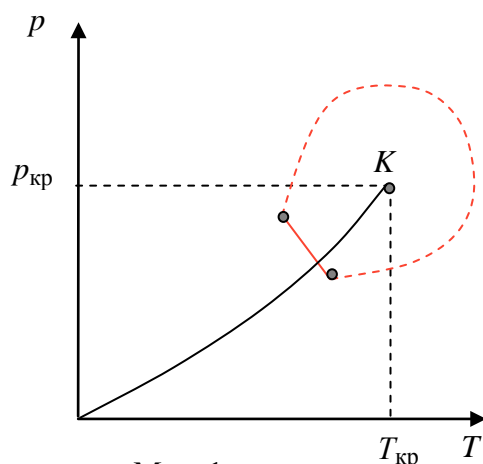
$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{L}, \quad (8)$$

визначає зміну температури переходу між двома фазами (наприклад, точки кипіння) при зміні тиску. Оскільки $V_{газ} > V_{рід}$, а при переході пари в рідину тепло завжди виділяється ($L > 0$), то температура кипіння при збільшенні тиску завжди підвищується ($dT/dp > 0$).

§60. Фазові переходи II-го роду. Критична точка

Фазові переходи I роду розглянуті в §59, супроводжуються скачкоподібною зміною ентропії і об'єму. Розрізняються також теплоємності двох фаз $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$, а також коефіцієнти теплового розширення $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ і стисливості $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$. Проте зустрічаються також перетворення фаз, при яких ентропія і об'єм змінюються неперервно, а скачка зазнають їх похідні (в т.ч. C_p, χ). Такі переходи називають фазовими переходами II-го роду.

Фазові переходи II-го роду досить різноманітні. Багато особливостей цих переходів притаманні і фазовому переходу газ-рідина біля критичної точки. Критична точка – це така точка в площині p, T , в якій закінчується крива



Мал. 1.

фазової рівноваги між рідиною і її газом (див. мал. 1). Відповідні їй температури і тиск називають критичними. При температурах вище $T_{кр}$ і при тисках, більших за $p_{кр}$, не існує різних фаз, і тіло завжди однорідне. Можна сказати, що в критичній точці зникає відмінність між обома фазами. Поняття про критичну точку було введено Д.І.Менделєєвим у 1860р.

Нехай $K(T_{кр}, p_{кр})$ - критична точка на кривій переходу рідина-газ. Тоді при всіх значеннях p і T , що лежать нижче $p_{кр}$ і $T_{кр}$,

перехід з рідкого стану в газ і навпаки відбувається з перетином кривої рівноваги фаз. На самій кривій обидві фази перебувають у рівновазі між собою, дотикаючись по деякій поверхні розділу. Вище точки K є однорідний стан речовини, в якому не існує ніяких поверхонь розділення. Він часто називається закритичним, і речовину у цьому стані не має підстав називати ні рідиною, ні газом.

Перехід з точки 1 (рідина) в точку 2 (газ) може здійснюватись як по шляху, зображеному суцільною лінією, так і по шляху, зображеному пунктиром (Мал. 1). На першому шляху відбувається перетин кривої фазового переходу, так що перехід супроводжується виділенням або поглинанням тепла. На другому шляху перехід здійснюється через закритичний стан і відбувається неперервно, без скачкоподібної зміни характеру руху і без виділення або поглинання тепла. Можливість неперервного переходу з рідкого в газоподібний стан показує всю умовність термінів “рідина” і “газ.” Строго кажучи, користуватись ними можна тільки

тоді, коли вони існують одночасно і стикаються один з одним по деякій поверхні розділу, тобто є фазами.

Знайдемо умови, що визначають положення критичної точки на P, T - площині. Оскільки, вона лежить на кривій фазової рівноваги, в ній виконуються умови рівноваги, зокрема, умови

$$\Delta p = 0, \Delta T = 0, \quad (1)$$

де Δp і ΔT - різниця тисків і температур у фазах.

Біля критичної точки різниця між обома фазами стає малою, а в самій критичній точці взагалі зникає. Зокрема, біля критичної точки густини обох фаз близькі між собою, тобто $\Delta \rho = \rho_p - \rho_r$ - мале. Тоді можна формально розкласти Δp в ряд по $\Delta \rho$:

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_T (\Delta \rho)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \rho^3} \right)_T (\Delta \rho)^3 + \dots \quad (2)$$

В силу (1) сума цього ряду дорівнює нулю. Біля критичної точки $\Delta \rho$ можна вважати нескінченно малою величиною і опустити в (2) старші члени ряду; тому

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho = 0. \quad (3)$$

Оскільки $\Delta \rho$ - довільна нескінченно мала величина, з (3) випливає, що

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 0. \quad (4)$$

Похідна в (4) береться в критичній точці. Отже, в критичній точці

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \sim \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (5)$$

Якщо величина $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$, то для стійкості речовини необхідно, щоб одночасно виконувалась умова

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0, \quad (6)$$

інакше флуктуації об'єму (§32, (32.11)) стали б нескінченно великими. Умови (5) і (6) визначають положення критичної точки.

Поблизу критичної точки речовина має ряд незвичайних властивостей. Відмінність у властивостях рідкої і газоподібної фаз поступово зменшується і зникає в самій критичній точці. Можна показати, що поблизу критичної точки густина обох фаз залежить від температури по закону: $\rho = \rho_k \pm const \cdot \sqrt{T - T_k}$, де знак "+" відноситься до рідини, а "-" - до газу.

В критичній точці тепло переходу обертається в 0, а теплоємність C_p - в нескінченність. Поверхневий натяг на межі розділу рідина-газ теж обертається в 0 в критичній точці. Через умову (5) в нескінченність обертається стисливість χ , що є ще однією з причин для віднесення переходу біля критичної точки до фазового переходу II роду.

§61. Теорія фазових переходів Ван-дер-Ваальса

Перша теорія фазового переходу "рідина-газ" була розроблена Ван-дер-Ваальсом ще у 1873р. Вона базувалась на запропонованому ним рівнянні стану (57.5), яке можна представити у вигляді:

$$p = \frac{NkT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (1)$$



Ізотерми, що відповідають цьому рівнянню зображені на малюнку. Криві, що проходять над критичною точкою K , зображують монотонно спадаючі функції $p(V)$ при $T > T_{кр}$. Ізотерма, що проходить через критичну точку ($T = T_{кр}$), має на ній перегин. При температурах же $T < T_{кр}$ кожна ізотерма має мінімум і максимум, між якими лежить ділянка з $(\partial p / \partial V)_T > 0$. Ці ділянки не відповідають ніяким реально існуючим в природі однорідним станам речовини, оскільки для них стисливість $\chi = -\frac{1}{V}(\partial p / \partial V)_T$ стає від'ємною.

Ліва круто спадаюча частина ізотерми $T < T_{кр}$ відповідає рідкому стану, права полого частина – газоподібному. Перехід з рідкого стану в газоподібний і навпаки здійснюється при звичайних умовах не вздовж ізотерми Ван-дер-Ваальса $ABCDE$, а вздовж ізобари AE , зображеної пунктирною лінією, яка одночасно є й реальною ізотермою. Рівень, на якому повинна бути проведена ця лінія, визначається умовою рівноваги фаз $\mu_1 = \mu_2$, яку запишемо у вигляді:

$$\int_1^2 d\mu = 0, \quad (2)$$

де інтеграл береться по шляху переходу з стану однієї фази в стан другої фази. Оскільки вздовж кривої рівноваги $\mu = \mu(p, T)$, то $d\mu = \frac{\partial \mu}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu}{\partial p} dp$. Але для ізотерми $dT = 0$; крім того, згідно (13.3)

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\Phi}{N} \right) = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial p} (\Phi) = \frac{V}{N} \Rightarrow d\mu = \frac{V}{N} dp,$$

тому рівняння (2) набуде вигляду:

$$\int_1^2 V dp = 0. \quad (3)$$

Геометрично це означає рівність площ, заштрихованих на малюнку для однієї з ізотерм, тобто площ фігур ABC і CDE . Це результат називається правилом Максвела.

Точки ізобари – ізотерми AE – зображують двофазні стани речовини. Чим ближча зображуюча точка до A , тим більше в системі рідини, а чим ближче вона до E , тим більше в системі пари. Вітки AB і DE ізотерми Ван-дер-Ваальса зображують метастабільні стани речовини: перегріту рідину і

перенасичений пар, які можуть бути отримані при певних умовах.

Критичні температура, об'єм і тиск можна виразити через параметри a і b , що входять в рівняння Ван-дер-Ваальса. Критична точка відповідає точці перегину на критичній ізотермі з горизонтальною дотичною, тому ми отримуємо тут

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{кр} = 0. \quad (4)$$

Разом з рівнянням (1) умови (4) дають:

$$T_{кр} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad V_{кр} = 3Nb, \quad p_{кр} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (5)$$

Введемо тепер безрозмірні – приведені температуру, тиск і об'єм згідно визначення:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_{кр}}, \quad \tilde{p} = \frac{p}{p_{кр}}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_{кр}}. \quad (6)$$

Виражене через ці величини рівняння Ван-дер-Ваальса матиме вигляд:

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}. \quad (7)$$

В це рівняння вже не входять ніякі індивідуальні характеристики речовини (сталі a і b). Тому рівняння (7) є рівняння стану для всіх тіл, для яких взагалі придатне рівняння Ван-дер-Ваальса. Стани двох тіл, в яких вони мають однакові $\tilde{T}, \tilde{p}, \tilde{V}$, називаються відповідними станами (критичні стани всіх тіл, очевидно, є відповідними). З (7) випливає, що якщо 2 тіла мають однакові дві з трьох величин $\tilde{T}, \tilde{p}, \tilde{V}$, то вони мають однакову і третю з цих величин, тобто перебувають у відповідних станах (закон відповідних станів).

“Приведені” ізотерми $\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{V})$, що визначаються рівнянням (7), однакові для всіх речовин. Отже, однаковими є й положення прямих відрізків, що визначають точки переходу рідини в газ. Тому можна зробити висновок, що при однакових приведених температурах всі речовини повинні мати однакові: 1) приведений тиск насиченої пари; 2) приведений питомий об'єм $v_1 = 1/n$ насиченої пари; 3) приведений питомий об'єм $v_p = 1/n_p$ рідини, що знаходиться в рівновазі з насиченою парою.

Зобразимо на pV - площині систему ізотерм BDB , виправлених у відповідності з правилом Максвелла. Криві, що з'єднують початкові і кінцеві точки ізобар (MKN), сходяться в критичній точці і ділять pV - площину на 3 області. Область, обмежена кривою MK і верхньою частиною критичної ізотерми, являє собою область рідкого стану. Область під кривою AKB (крива співіснування), описує двохфазні стани – рідину з насиченою парою. В області вище T_k і правіше BK двохфазний стан неможливий, а при збільшенні температури і об'єму ізотерми наближаються до ізотерм ідеального газу $pV = const$.

§62. Поверхневий натяг

Досі ми розглядали рівновагу фаз, не враховуючи особливих властивостей поверхні розділу і їх впливу на рівновагу. Проте, якщо фази, що знаходяться в рівновазі, мають розвинену поверхню, то повне нехтування

поверхневими ефектами може внести суттєву похибку в розрахунки. В цьому параграфі ми врахуємо вплив поверхні на рівновагу фаз.

Молекули, розташовані в тонкому шарі, що безпосередньо прилягають до поверхні розділу, перебувають в умовах, відмінних від умов у молекул, що перебувають у середині об'єму. Вони взаємодіють не лише з молекулами своєї фази, але й з найближчим шаром молекул чужої фази. Завдяки цьому будова і фізичні властивості такого шару речовини, товщиною порядку радіусу молекулярної взаємодії, виявляються відмінними від об'ємних.

Детальний розгляд властивостей поверхневого шару вимагав би знання механізму молекулярної взаємодії. Подібна теорія була б досить складна. Тому ми повинні спростити задачу, замінивши поверхневий шар скінченої товщини ідеалізованою, нескінченно тонкою поверхнею розділу, що розмежовує дві фази. Такий ідеалізований, нескінченно тонкий поверхневий шар будемо називати поверхнею. Площа поверхні є новим параметром, який характеризує стан системи. При даному значенні об'єму система може мати різну поверхню Σ , причому кожному значенню Σ відповідає певний стан системи.

Зміна поверхні системи супроводжується отриманням або затратою роботи. Для утворення нової поверхні частинка з об'єму повинна перейти на поверхню, що вимагає затрати роботи. Позначимо узагальнену силу, що відповідає параметру Σ , через α .

Якщо зміна поверхні здійснюється при сталій температурі, то робота зміни поверхні ($\delta A = -\alpha d\Sigma$) дорівнює зменшенню вільної енергії ($-dF_{\text{поверх}}$), так що

$$dF_{\text{поверх}} = \alpha d\Sigma. \quad (1)$$

Величина α , яка є вільною енергією одиниці поверхні, називається коефіцієнтом поверхневого натягу. Поверхневий натяг α залежить від природи поверхні (тобто, від природи утворюючих її фаз), а також від температури. Проте значення α не залежить від площі поверхні. Тому можна написати:

$$F_{\text{поверх}} = \alpha \Sigma. \quad (2)$$

Формула (1) повністю відповідає формулі $dF = -pdV$ для роботи при оборотній зміні об'єму тіла. Можна сказати, що α відіграє для поверхні таку ж роль, що тиск для об'єму. Зокрема, легко показати, що на одиницю довжини контуру, який обмежує деяку ділянку поверхні, діє сила, рівна по величині α і напрямлена дотично до поверхні по внутрішній нормалі до контуру:

$$df = \alpha dl. \quad (3)$$

Коефіцієнт поверхневого натягу має бути додатнім: $\alpha > 0$. Якби було $\alpha < 0$, то на контур, що обмежує поверхню, діяли б сили, напрямлені по зовнішній нормалі до нього, тобто вони б намагались розтягнути поверхню розділу двох фаз необмежено, тобто фаз взагалі б не існувало, тому що вони б змішались. Навпаки, при $\alpha > 0$ поверхня розділу намагається прийняти найменш можливе (при даному об'ємі обох фаз) значення. Тому, наприклад, якщо одна ізотропна фаза погнута в другу, то вона прийме форму кулі (при цьому, звичайно, ми нехтуємо дією зовнішнього – гравітаційного поля).

Стану рівноваги незамкнутої системи при сталих температурі і об'єму

відповідає мінімум вільної поверхні. Поверхня розділу фаз являє собою приклад такої системи. Тому в стані рівноваги площа поверхні Σ є мінімальною. При одночасній зміні величини поверхні T в системі зміна вільної енергії поверхні має вигляд:

$$dF_{\text{поверх}} = -S_{\text{поверх}} dT + \alpha d\Sigma . \quad (4)$$

З формули (4) випливає, що ентропія поверхні визначається співвідношенням

$$S_{\text{поверх}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\Sigma} = -\frac{d\alpha}{dT} \Sigma , \quad (5)$$

яке виражає $S_{\text{поверх}}$ через α . Разом з вільною енергією поверхні можна написати вираз для повної енергії поверхні $E_{\text{поверх}}$:

$$E_{\text{поверх}} = F_{\text{поверх}} + TS_{\text{поверх}} = \alpha \Sigma - T \frac{d\alpha}{dT} \Sigma = \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT}\right) \Sigma . \quad (6)$$

Остання формула показує, що було б помилково визначити поверхневий натяг як енергію одиниці поверхні.

Зміну енергії поверхні можна розбити на роботу і кількість тепла:

$$dE_{\text{поверх}} = T dS_{\text{поверх}} + \alpha d\Sigma = dQ + dA .$$

З урахуванням (5) звідси випливає, що кількість теплоти, яка поглинається при оборотній зміні площі поверхні від Σ_1 до Σ_2 , дорівнює:

$$Q = T(S_{\Sigma_2} - S_{\Sigma_1}) = -T \frac{d\alpha}{dT} (\Sigma_2 - \Sigma_1) . \quad (7)$$

Теплоємність одиниці поверхні (при сталому значенні площі поверхні $\Sigma_1 = 1$) можна визначити так:

$$C_{\Sigma} = \left(\frac{\partial E_{\text{поверх}}}{\partial T}\right)_{\Sigma=1} = -T \frac{d^2\alpha}{dT^2} . \quad (8)$$

Якщо мова йде про поверхню розділу двох фаз (рідину і газ) однієї речовини, що перебувають в рівновазі, то слід пам'ятати, що їх тиск і T зв'язані між собою кривою фазової рівноваги. Тому α є, по суті, функцією не двох, а лише від однієї незалежної змінної.

В критичній точці рідка і газоподібна фази стають тотожними, поверхня розділу між ними перестає існувати і коефіцієнт поверхневого натягу повинен обернутись в 0. Можна сказати, що по мірі наближення до критичної точки зростає до макроскопічних розмірів ширина перехідного шару між фазами.

§63. Поверхневий тиск

Умову рівності тисків двох сусідніх фаз в §58 (58.2) ми обґрунтовували рівністю сил, що діють на поверхні розділу з боку обох фаз. При цьому, як і всюди до §62, нехтувалось поверхневими ефектами. Між тим зрозуміло що якщо поверхня розділу фаз не плоска, то при її зміщенні змінюється, взагалі кажучи, її площа, і разом з нею поверхнева енергія. Другими словами, наявність викривленої поверхні розділу між фазами приводить до появи додаткових сил, і в результаті тиски обох фаз вже не будуть однаковими; їх різницю називають поверхневим тиском. Отже, поверхневий натяг змінює

умови рівноваги фаз: тепер вимагається постійність лише температури T і хімічного потенціалу.

Розглянемо 2 ізотропні фази (2 рідини або рідина і пара). Маючи на увазі лише термодинамічні аспекти питання, будемо вважати, що одна з фаз (фаза 1) являє собою кулю, занурену в другу фазу. При заданих значеннях температури T , а також і повного об'єму системи повинна бути мінімальною (по відношенню до зміщення межі розділу фаз) вільна енергія системи. Тоді умову рівноваги при $T = const$ можна записати у вигляді:

$$dF = dF_1 + dF_2 + dF_{\text{поверхн.}} = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \alpha d\Sigma = 0. \quad (1)$$

Оскільки $V_1 + V_2 = const$, то $dV_2 = -dV_1$, так що $-(p_1 - p_2)dV_1 + \alpha d\Sigma = 0$, або

$$p_1 = p_2 + \alpha d\Sigma / dV_1. \quad (2)$$

Нарешті, підставивши сюди $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$, $\Sigma = 4\pi r^2$, де r - радіус кулі, отримаємо розшукувану формулу:

$$p_1 = p_2 + \frac{2\alpha}{r}. \quad (3)$$

Якщо ж поверхня відмінна від сферичної, то формула (2) може бути переписана у вигляді:

$$p_1 = p_2 + \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (4)$$

де r_1 і r_2 - головні радіуси кривизни поверхні. При цьому r, r_1, r_2 вважаються додатними, якщо вони напрямлені в середину першої фази.

Величина $\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ носить назву тиску Лапласа, а формули (3) або (4) – формули Лапласа. Формула Лапласа показує, що тиск у першій фазі зрівноважується сумою тиску у другій фазі і тиску Лапласа. В окремому випадку плоскої поверхні розділу тиск Лапласа обертається в 0, оскільки для плоскої поверхні $r_1 \rightarrow \infty, r_2 \rightarrow \infty$.

Наявність поверхневого натягу змінює не лише умову механічної рівноваги, але й умову фазової рівноваги для обміну частинками, тому що умова (58.5) $\mu_1 = \mu_2$ буде тепер виконуватись при дещо зміненому значенні тиску (порівняно з тиском в точці фазового переходу при тій же температурі при плоскій поверхні розділу).

Розглянемо випадок фазової рівноваги між краплиною рідини і її паром. Будемо вважати краплини сферичними з радіусом r . Умова рівноваги для краплини матиме вигляд:

$$\mu_1(p_1, T) = \mu_2(p_2, T), \quad (5)$$

де p_1 - тиск насиченої пари, p_2 - відповідний тиск в рідкій краплі, а T - температура переходу. Останню приймемо рівною температурі переходу при плоскій поверхні. Та ж умова при плоскій поверхні має вигляд:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T); \quad (6)$$

віднімаючи (6) від (5), знайдемо

$$\mu_1(p_1, T) - \mu_1(p, T) = \mu_2(p_2, T) - \mu_2(p, T). \quad (7)$$

Оскільки стисливість рідини досить мала, відмінність в тисках p_1 і p теж

мала. Внаслідок цього можна написати:

$$\mu_1(p_1, T) - \mu_1(p, T) = \mu_1(p + \Delta p_1, T) - \mu_1(p, T) = -\frac{\ddot{a}\mu_1}{\ddot{a}p} \cdot \Delta p_1 = \nu_1 \cdot \Delta p_1, \quad (8)$$

де ν_1 - об'єм що припадає на одну частинку в рідкій фазі, а Δp_1 - різниця тисків в рідині при сферичній і плоскій поверхні. Остання дорівнює, згідно з (3),

$$\Delta p_1 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (9)$$

Розглядаючи пару як ідеальний газ, проробимо аналогічні дії з правою частиною рівності (7), замінивши $\nu_2 = \frac{1}{n_2} = \frac{kT}{p_2} \approx \frac{kT}{p}$, отримаємо:

$$\nu_1 \cdot \Delta p_1 = \nu_2 \cdot \Delta p_2 \Rightarrow \Delta p_2 = \frac{\nu_1}{\nu_2} \Delta p_1 = \frac{2\alpha\nu_1}{rkT} p. \quad (10)$$

Тепер рівняння (5) з поправками (9-10) і визначає умов фазової рівноваги. З (9-10) ми бачимо, що тиск пари над краплею перевищує тиск насиченої пари над плоскою поверхнею, збільшуючись при зменшенні радіуса r краплини.

При досить малих розмірах краплі відношення $\delta p_2/p$ стає великим, і розкладання (7) недопустиме, на відміну від рідини внаслідок її малої стисливості. Тому, представивши в (7) хімічний потенціал пари у вигляді $\mu = kT \ln p + \chi(T)$, знайдемо:

$$\Delta p_1 = p_1 - p = \frac{kT}{\nu_1} \ln \frac{p_2}{p}. \quad (11)$$

Оскільки в даному випадку $\Delta p_1 \gg \Delta p_2$, то різницю $p_1 - p$ можна замінити на $p_1 - p_2$, і використовуючи формулу (3) для поверхневого тиску, отримаємо остаточно:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\alpha\nu_1}{krT}, \quad \text{або} \quad p_2 = p_1 e^{\frac{2\alpha\nu_1}{krT}}. \quad (12)$$

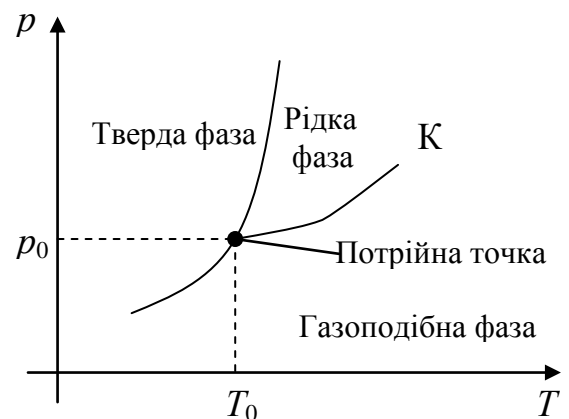
Для пухирця пари в рідині аналогічно отримуються ті ж формули (9-12) з протилежними знаками в них.

Формула (12) показує, що система, яка складається з краплин різних розмірів, перебуває в стані нестійкої рівноваги. Милкі краплини, що мають надлишкову енергію, пов'язану з поверхневим тиском, будуть випаровуватись; на великих краплинах відбуватиметься конденсація парів. Цей процес, що має назву перегонки краплин, триватиме до тих пір, поки вся рідина не перейде в краплини самого великого розміру.

§64. Рівновага трьох фаз

Для рівноваги трьох фаз (наприклад, твердої, рідкої і газоподібної) потрібно, щоб кожна їх пара була в рівновазі між собою. Це одразу ж приводить до умов:

$$T_1 = T_2 = T_3 = T, \quad (1)$$



Мал. 1

$$p_1 = p_2 = p_3 = p, \quad (2)$$

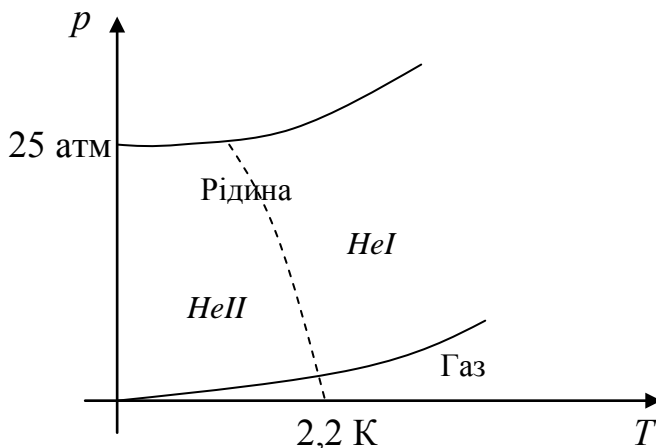
$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T). \quad (3)$$

З (3) отримується система двох рівнянь з двома змінними P і T :

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \quad \mu_3(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (4)$$

Тому рівновага трьох фаз може існувати лише при цілком визначених тискові p_0 і температурі T_0 . На p - T - площині відповідна точка називається потрійною точкою (див. Мал. 1). В потрібній точці сходяться три криві, що зображують рівноваги 1-ї і 2-ї, 2-ї і 3-ї, 1-ї і 3-ї фаз.

Параметри потрійної точки води $t_0 = 0,0098^\circ C$, $p_0 = 0,006 \text{ атм}$. При такій температурі і тиску рідка вода, лід і водяний пар знаходяться у рівновазі. З



Мал. 2

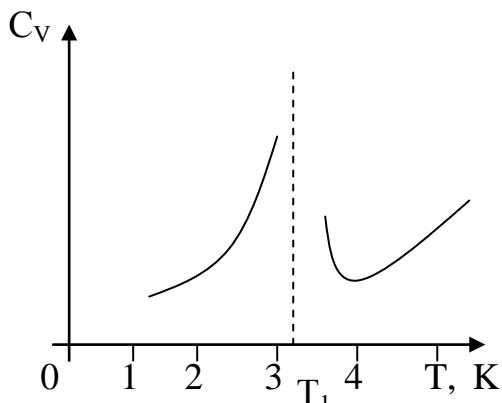
діаграми стану видно, що при тиску, меншому за p_0 , лід при нагріванні перетворюється безпосередньо в пар, минаючи рідкий стан – сублімація.

Цікаво, що для гелію рівновага твердої, рідкої і газоподібної фаз взагалі неможлива (див. Мал. 2 – діаграму станів для He). Проте у рідкого He виявлено 2 модифікації - HeI і $HeII$, що мають незвичні властивості, про які ми говоритимемо у

наступному параграфі. Пунктирна лінія на малюнку позначає лінію фазового переходу 2-го роду між ними.

§65. Властивості рідкого $He II$. Надплинність

Рідкий гелій виділяється перш за все тим, що це сама холодна рідина в природі. Звичайний гелій, що складається з атомів з атомною масою $4 He^4$, має критичну температуру $5,25 K$. Отже, в рідкому стані він може існувати тільки нижче цієї температури. Всі ж інші речовини вже при значно більш високих температурах переходять в твердий стан, а рідкий гелій не твердіє навіть при абсолютному нулі, а в твердий стан він може бути переведеним лише під підвищеним тиском.



Мал. 1

Найбільш важливою особливістю рідкого гелію є існування двох його модифікацій, що переходять одна в іншу при $T = 2,186 K$, якщо $p = 1 \text{ атм}$ (див. мал.2 §64). Ці дві модифікації називаються HeI і $HeII$. Точку переходу HeI - $HeII$ називають часто λ -точкою. Назва ця прийнята через вигляд кривої температурної залежності теплоємності рідкого гелію, який нагадує букву λ (Мал. 1).

Теплоємність зазнає скачок в точці переходу; на кривій густини в цій точці спостерігається злом і т.д. оскільки прихована теплота фазового переходу $HeI - HeII$ дорівнює 0, то цей фазовий перехід є типовим фазовим переходом другого роду.

Рідкий $HeII$ має цілий ряд надзвичайних властивостей, обумовлених його квантовою природою. Самою дивовижною його властивістю є надплинність – властивість протікати через тонкі капіляри і щілини без тертя. Рух рідкого $HeII$ відбувається так, ніби його в'язкість дорівнює 0.

Рідкий HeI , як всі інші рідини, має в'язкість, хоч і дуже малу. Але при переході через λ - точку в'язкість гелію раптово зменшується більш ніж в мільйон разів і стає практично рівною 0. Це означає, що рідкий $HeII$ може вільно протікати через самі тонкі капіляри, щілини і отвори, непроникні навіть для газу. Саме в найтонших капілярах рух рідкого $HeII$ характеризується закономірностями, що різко відрізняють його від законів руху звичайних рідин.

У звичайних рідин швидкість течії визначається рівнянням Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{l}, \quad (1)$$

де V - об'єм рідини, що протікає за 1с через переріз трубки, Δp - перепад тиску, l і r - довжина і радіус трубки, η - в'язкість. Отже, швидкість течії при даній в'язкості росте із збільшенням Δp і падає з ростом l .

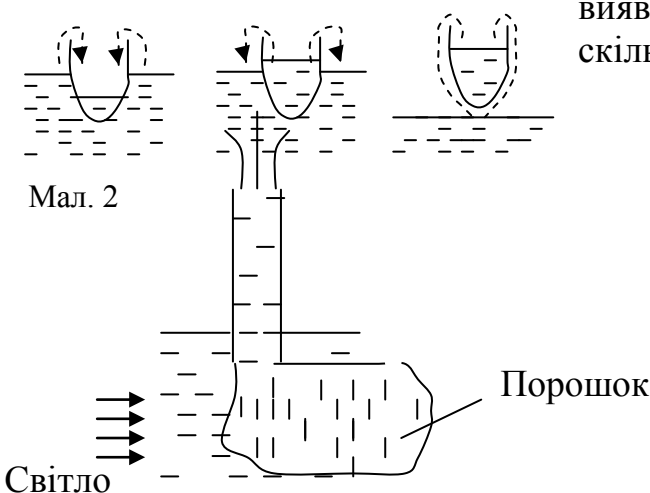
Швидкість же течії рідкого $HeII$ в тонких капілярах $10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}$ від різниці тисків і від довжини капіляра взагалі не залежить, а із збільшенням товщини капіляра швидкість не росте, а зменшується. Це й показує, що рух $HeII$ в таких капілярах є безв'язкісним. Існує, проте, певна швидкість течії – критична швидкість, вище якої починають діяти сили тертя і гелій стає в'язким.

В широких капілярах ($> 10^{-3} \text{ см}$) плин рідкого $HeII$ відбувається дещо інакше. Сили тертя в них існують майже завжди, але вони досить малі. Отже, в широких капілярах немає безв'язкісного плинну $HeII$, але й тут закономірності течії сильно відрізняються від звичайних.

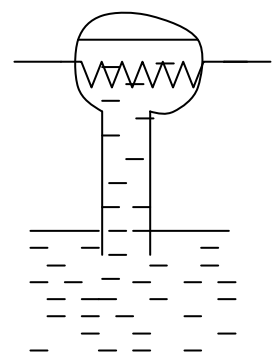
При вивченні властивостей $HeII$ було знайдено, що перехід HeI в $HeII$ супроводжується різким (приблизно в 10^6 раз) збільшенням теплопровідності. Але досліди показують, що такий механізм високої теплопровідності виявляється відмінним від звичайного – теплопередача в рідкому гелії

виявляється не стільки теплопровідністю, скільки своєрідною конвекцією надплинними потоками рідини.

Явище надплинності проявляється в $HeII$ не тільки при його витіканні через капілярні щілини, але



Мал. 4



Мал. 3

також і при перетіканні із посудини в посудину безпосередньо по стінкам посудини (див. Мал. 2). Це явище було відкрите в 1922р. Камерлінг-Онесом. Товщина плівок складає $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ (~ 100 атом. шарів).

В *HeII* спостерігається аномально великий термомеханічний ефект, який полягає в тому, що якщо в такому капілярі з рідким гелієм існує потік тепла, то в напрямку, протилежному цьому потоку, виникає потік рідини. Це ілюструють таким дослідом. Посудина з нагрівачем всередині і капіляром, який опущено в ванночку з рідким гелієм. При відсутності струму в нагрівачу рівні рідини в посудині і поза нею однакові. Але при пропусканні струму через нагрівач, створюється потік тепла через гелій у капілярі, напрямлений до рідини у ванні. Назустріч йому виникає потік рідкого *HeII*, і в результаті рівень рідини в посудині підвищується.

Особливо яскраво термомеханічний ефект проявляється в так званому явищі фонтанування (мал. 4). Пристрій для його спостереження являє собою вузьку довгу капілярну трубку, нижня частина якої розширена і повністю заповнена мілким темним порошком (наприклад, наждачним). Трубка занурена в рідкий *HeII*. Якщо направити на нижню широку частину трубки пучок світла так, щоб порошок нагрівся, то тепло через рідкий гелій, що заповнює канали між частинками порошку, передається зовнішньому гелію. Тоді в зворотному напрямку з ванночки в трубку поринає рідкий гелій і виходить у вигляді фонтана з її відкритого верхнього кінця, досягаючи висоти до 30 см.

§66. Бозе-Ейнштейнівська конденсація

Природний *He* складається в основному з атомів He^4 , а доля He^3 складає в ньому порядку мільйонної частини. Виділення чистого He^3 в рідкому стані дозволили встановити, що і у нього спостерігається надплинність, але при температурах нижче $T_c = 0,00265 \text{ K}$ (1974 р.). Причини такої відмінності можна шукати в тому, що атоми He^4 є бозонами і підкоряються статистиці Бозе-Ейнштейна, а атоми He^3 є ферміонами і підкоряються статистиці Фермі-Дірака. Отже, рідкий гелій при низьких температурах є єдиним прикладом квантової рідини, поведінка якої повинна керуватись законами квантової механіки. При цьому є два типи квантових рідин: бозе-рідина (He^4) і фермі-рідина (He^3). Ми розглянемо властивості бозе-рідин, оскільки виявляється, що атоми He^3 при наднизьких температурах ($< T_c$) об'єднуються в пари з нульовим загальним спіном, так що ці пари стають бозонами і теж утворюють бозе-рідину.

В якості найпростішої моделі рідкого He^4 розглянемо ідеальний бозе-газ, в якому взаємодією частинок можна знехтувати. У цьому газі невзаємодіючих бозонів нижче деякої температури помітна доля повного числа частинок системи починає займати один-єдиний рівень з найнижчою енергією, який називають основним рівнем. Любий інший рівень при тій же температурі зайнятий відносно дуже малим числом частинок. Такий ефект називається бозе-енштейнівською конденсацією. Така конденсація відрізняється від звичайної конденсації в координатному просторі, яка відбувається при переході газу в рідкий стан. Тут мова йде про різке

збільшення заселеності основного рівня.

Цей результат не був би дивним, якби все відбувалось безпосередньо біля $T = 0K$, наприклад, при $T < 10^{-20} K$. Але виявляється, що температура конденсації для гіпотетичного газу невзаємодіючих атомів He^4 , обчислена при густині рідкого He , набагато більша за $0K$ ($T_c \sim 3K$).

Значення температури конденсації T_k можна оцінити наступним чином. З ростом температури росте середня кінетична енергія $p^2/2m$ теплового руху частинки, і вона пропорційна kT (§45): $p^2/2m \sim kT$. Тому середній імпульс частинки \bar{p} буде порядку $\bar{p} \sim \sqrt{2mkT}$, а середня довжина хвилі де Бройля, пов'язана з тепловим рухом частинки, буде: $\lambda = h/\bar{p} \sim h/(2mkT)^{1/2}$.

При збільшенні температури λ зменшується і при деякому значенні T стає близькою до середньої відстані між частинками ідеального бозе-газу, яка має порядок $\sqrt[3]{V/N}$, де V - повний об'єм, що займають N частинок. При більш високих T середня довжина хвилі де Бройля стає менше середньої відстані між частинками, перекриття відповідаючих окремим частинкам хвильових функцій не відбувається, і можна вважати, що частинки ніби втрачають свою квантову природу, стають квазікласичними об'єктами. Критичне значення температури (вона називається температурою виродження) визначається з умови $\lambda \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ або $h/(2mkT)^{1/2} \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$, звідки

$T_c \sim h^2/2mk \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$. Більш точний підрахунок дає значення

$$T_c = h^2/2\pi mk \left(\frac{N}{2,612V}\right)^{2/3}.$$

Якщо підставити у цю формулу значення концентрації рідкого гелію $N/V \approx 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ і маси атома He^4 $6,7 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ замість маси m частинки ідеального бозе-газу, то вийде значення $T_c = 3,14K$, що досить близько до значення температури λ -переходу $T_\lambda = 2,17K$. Така близькість температур нашої думку про зв'язок бозе-ейнштейнівської конденсації з властивостями рідкого гелію. Але недоліком проведеного розгляду є неврахованість взаємодії між атомами, тому що рідкий гелій не є ідеальним газом.

§67. Двохрідинна модель $He II$

Двохрідинна модель $He II$ у початковому варіанті була запропонована Л.Тіссою у 1938р. і в остаточному вигляді розроблена Л.Д. Ландау у 1941р. Ця модель являє собою феноменологічну теорію, в якій основним є припущення, що $He II$ складається з двох компонент: нормальної з густиною ρ_n і надплинної з ρ_s , так що повна густина рідини $\rho = \rho_n + \rho_s$. Кожна компонента має свої швидкості руху \vec{v}_n і \vec{v}_s , а повний імпульс в одиниці об'єму $He II$ дорівнює сумі імпульсів компонент $\vec{p} = \rho_n \vec{v}_n + \rho_s \vec{v}_s$. Тому таку гідродинаміку називають також двошвидкісною гідродинамікою.

Слід відмітити, що $He II$ не є деяка "суміш" різних речовин, і компоненту $He II$ неможливо виділити з нього окремо. Крім того, у нерухомого $He II$

відмінність між надплинною і нормальною компонентами не виявляється, вона з'являється лише при течії *HeII*. Тому точніше було б говорити не про існування двох компонент в *HeII*, а про одночасне існування двох рухів – нормального і надплинного.

У двофазній моделі припускається, що нормальний рух має всі звичайні властивості руху в'язкої рідини, тоді як надплинний рух якраз і відповідає за явище надплинності і зв'язані з ним ефекти. Густини ρ_n і ρ_s відіграють роль коефіцієнтів, що показують вклад кожного з рухів в той чи інший ефект. Очевидно, що $\rho_n \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, коли *HeII* стає повністю надплинним, а $\rho_s \rightarrow 0$ при $\dot{\theta} \rightarrow T_\lambda$, коли *HeII* переходить в *HeI* і втрачає властивість надплинності.

У двофазній моделі припускається також, що надплинний рух в *HeII* не тільки не має в'язкості, але й не приймає участі у переносі тепла. Це дозволяє пояснити надзвичайно високу теплопровідність *HeII*. Дійсно, при наявності різниці температур виникає зустрічний рух нормальної і надплинної компонент, оскільки повний імпульс нерухомої рідини повинен дорівнювати нулю. Надплинна компонента тепло не несе, а нормальна компонента переносить тепло внаслідок свого механічного руху, причому її швидкість v_n завдяки рухомості рідини і відсутності тертя з надплинною компонентою значно перевищують швидкість поширення тепла в звичайній рідині. Тому такий конвективний механізм теплопровідності в *HeII* приводить до дуже швидкого переносу тепла, тобто до аномально великої теплопровідності.

Двофазна модель легко пояснює також термомеханічний і інші ефекти. Так, на Мал. 4 §64 нижній кінець капіляра при освітленні має більш високу температуру, ніж верхній, причому вирівнювання температур неможливе, тому що нормальна компонента, яка переносить тепло, не може пройти через капіляр, а надплинна компонента, яка проходить через капіляр, не несе тепла і діє як чудовий теплоізолятор. Тому в стані рівноваги підвищення температури на нижньому кінці капіляра приводить до підвищення тиску на нижньому кінці капіляра. Виникаюча різниця тисків і обумовлює появу фонтануючого струменя. Ефект утворення поверхневої плівки і її руху по стінкам посудини з *HeII* легко пояснюється відсутністю в'язкості в надплинному русі.

Незважаючи на значні успіхи двофазної моделі, вона не пояснює природи двох компонент в *HeII*. Відповідь на це дає мікроскопічна теорія *HeII*, основана на вивченні властивостей взаємодіючих атомів *He* в квантовій рідині.

§68. Мікроскопічна теорія *He II*

Двофазна модель рідкого гелію дозволяє пояснити властивості *HeII*, але не пояснює природу двох компонент. Це зробила теорія, розроблена у 1947р. М.М.Боголюбовим. Він врахував взаємодію між атомами He^4 , яка в квантовій бозе-рідині відіграє суттєву роль. Через це потрібно розглядати не стани окремих атомів, а стани і квантово-механічні рівні енергії всієї системи, тобто всього колективу взаємодіючих атомів He^4 .

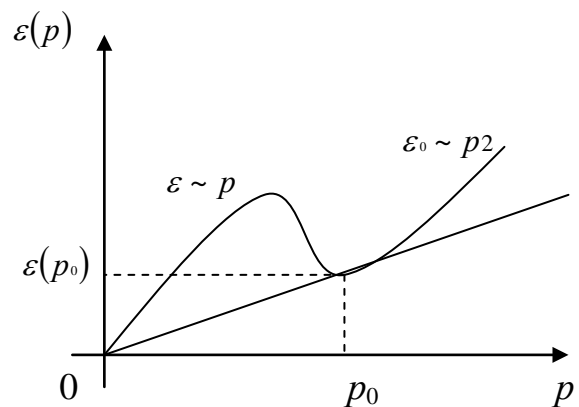
При $T = 0$ система атомів He^4 повинна перебувати в основному стані з мінімальною енергією. З підвищенням температури відбувається теплове збудження системи. При дуже низьких температурах, близьких до 0, збудження мале, і система перебуває в слабо збуджених станах на рівнях енергії, що лежать не дуже високо над основним (мінімальним) рівнем енергії.

Коллективні рухи атомів системи, що відповідають слабо збудженим станам, можуть бути проквантовані. Окремі кванти цих збуджених колективних рухів всіх атомів системи (рідини) називають елементарними збудженнями і трактують як квазічастинки, які мають енергію і імпульс і рухаються у всьому об'ємі, зайнятому системою. В квантовій бозе-рідині, яка складається з атомів He^4 , квазічастинки також мають нульовий спін і підкоряються статистиці Бозе-Ейнштейна. Сукупність квазічастинок при низьких температурах веде себе як ідеальний газ. Його властивості і визначають властивості слабо збуджених станів системи атомів He^4 . Тому складна задача визначення рівнів енергії і станів системи реальних взаємодіючих атомів He^4 при низьких температурах зводиться до такої ж задачі для невзаємодіючих квазічастинок. А властивості сукупності однакових невзаємодіючих квазічастинок будуть визначені, якщо відомі характеристики однієї квазічастинки, зокрема, залежність енергії ε від її імпульсу p . Ця залежність називається законом дисперсії або енергетичним спектром елементарних збуджень. Внаслідок взаємодії між реальними атомами закон дисперсії квазічастинок виявляється відмінним від відомої залежності кінетичної енергії від імпульсу для вільних частинок $\varepsilon_0(p) = p^2 / 2m$, а саме, як встановив М.М.Боголюбов у 1947р., має для $HeII$ для слабо збуджених станів вигляд:

$$\varepsilon(p) = \sqrt{\left(\frac{p^2}{2m}\right)^2 + \frac{\rho v(p)}{m^2} p^2}, \quad (1)$$

де m - маса атома He^4 , ρ - густина $HeII$. При $p \rightarrow 0$ $\varepsilon(p) \approx (\sqrt{\rho v(0) / m}) p \sim p$, а при $p \rightarrow \infty$ $v(p) \rightarrow 0$ і $\varepsilon(p) \rightarrow \varepsilon_0(p) \sim \frac{p^2}{2m}$. При підходящому виборі $v(p)$ можна з формули Боголюбова (1) отримати енергетичний спектр елементарних збуджень в $HeII$ у вигляді, запропонованому з феноменологічних міркувань Л.Д.Ландау в 1947р. (Мал.) і підтверженому дослідями по розсіянню нейтронів.

Отже, отримується наступна картина зміни станів $HeII$ при збільшенні температури від абсолютного 0. При $T = 0$ $HeII$ перебуває в основному стані і елементарні збудження відсутні. При нагріванні з'являються елементарні збудження: народжуються квазічастинки з імпульсами $p \neq 0$ і їх число зростає з ростом температури. При $T \neq 0$ енергія



всієї бозе-системи складається з енергії основного стану, який по аналогії з розглянутим в §66 ідеальним бозе-газом можна назвати конденсатом, і енергії газу невзаємодіючих бозевських квазічастинок з енергетичним спектром $\varepsilon(p)$.

Покажемо, що бозе-система з $\varepsilon(p)$ типу (1), тобто зі спектром виду, зображеного на Мал., має властивості надплинності. Розглянемо спочатку *HeII* при $T=0$ (тобто в основному стані з мінімальною енергією), що тече з деякою швидкістю v по вузькому капіляру. Якби *HeII* не був надплинним, він повинен був би зазнавати дії сил тертя з боку стінок капіляра і сповільнювати свій рух, тобто він був би в'язким, як звичайна рідина. Щоб виявити умови відсутності в'язкості і існування надплинного руху *HeII*, розглянемо, слід за міркуваннями Ландау, процеси виникнення під дією сил тертя елементарних збуджень в рухомому *HeII*. При цьому слід врахувати, що до цього часу вивчались лише стани нерухомого *HeII*, а в даному випадку вся маса *HeII* рухається з швидкістю v відносно стінок капіляра. Припустимо, що в *HeII* виникає квазічастинка з імпульсом $p \neq 0$ і енергією $\varepsilon(p)$. Народження квазічастинки можна віднести на рахунок деякої сили \vec{F} , що діє протягом часу Δt , тобто, за другим законом Ньютона, $\vec{p} = \vec{F} \cdot \Delta t$. Але ця сила намагається затормозити рух *HeII* і найбільшого ефекту в цьому досягає, коли \vec{F} (а отже і \vec{p}) буде напрямлена проти швидкості течії \vec{v} *HeII*, за час Δt сила \vec{F} , що діє проти руху рідини, виконає роботу $W = -Fv\Delta t = -pv$. Зміна енергії *HeII* являє собою суму енергії $\varepsilon(p)$ народженої квазічастинки і роботи W , $\varepsilon(p) + W = \varepsilon(p) - pv$. Якщо буде виконана умова

$$\varepsilon(p) - pv > 0, \quad (2)$$

то процес збудження квазічастинки з імпульсом $p \neq 0$ енергетично не вигідний і не здійснюється (тертя, як єдине джерело збуджень, приводить до дисипації енергії, тобто до зменшення, а не до збільшення енергії, як передбачено в (2)). Це означає, що умова (2) є умовою існування надплинного руху *HeII*, оскільки виникнення квазічастинок з імпульсом $p \neq 0$ в цьому випадку неможливо. Умова (2) накладає обмеження на можливі значення швидкості v надплинного руху: $v < \varepsilon(p)/p$. Ця нерівність повинна бути виконана для мінімального значення відношення $\varepsilon(p)/p$, тобто

$$v < \min(\varepsilon(p)/p) \quad (3)$$

Але $\min(\varepsilon(p)/p)$ є просто тангенс кута нахилу до вісі імпульсів p дотичної до кривої $\varepsilon(p)$ на Мал., проведеної з початку координат. Точка дотику лежить поблизу мінімуму кривої $\varepsilon(p)$, і значення ε/p в цій точці визначає так звану критичну швидкість v_0 надплинного руху, $\min(\varepsilon/p)$. Із експериментальної кривої $\varepsilon(p)$ отримується $v_0 \approx 60 \text{ м/с}$. Таким чином, якщо при $T=0$ швидкість течії *HeII* не перевищує v_0 , то виникнення квазічастинок з імпульсами $p \neq 0$ енергетично не вигідне і тому *HeII* не зазнає тертя з боку стінок капіляра, тобто його рух є надплинним.

При $T > 0$ приведені вище загальні енергетичні міркування зберігають свою силу і при течії *HeII* в ньому не будуть виникати нові квазічастинки. Але ті квазічастинки, як вже є в *HeII* при $T \neq 0$, можуть, очевидно, зазнавати зіткнень з стінками і обмінюватись з ними імпульсами, втрачаючи свою

швидкість. Внаслідок цього можна сказати, що рух газу квазічастинок буде сповільнюватись відносно “конденсату”, або, навпаки, “конденсат” може рухатись без тертя і сповільнення свого руху відносно газу квазічастинок, який зазнає тертя з боку стінок посудини. Отже, отримано мікроскопічне пояснення розглянутої в §67 феноменологічної двохрідинної моделі *HeII*: газ квазічастинок відповідає нормальній компоненті, і його доля в переносі повного імпульсу рідини характеризується густиною ρ_n нормальної компоненти, а інша частина густини $\rho_s = \rho - \rho_n$ визначає долю надплинного руху.

При підвищенні температури до T_λ доля газу квазічастинок, тобто нормального руху з в'язкістю, зростає і, нарешті, при $T = T_\lambda$ весь рух в *HeII* стає в'язким і надплинність зникає.

§69. Властивості твердих тіл. Кристалічна гратка

Тверде тіло – це агрегатний стан речовини, який характеризується стабільністю форми і характером теплового руху атомів, здійснюючих малі коливання біля положень рівноваги. Розрізняють кристалічні і аморфні тверді тіла. Кристали характеризуються просторовою періодичністю в розташуванні рівноважних положень атомів, тобто далеким порядком. В аморфних тілах атоми коливаються біля хаотично розташованих точок. Стійким станом з мінімальною внутрішньою енергією є кристалічний. З термодинамічної точки зору аморфне тіло перебуває в метастабільному стін із часом повинно закристалізуватись. Всі речовини (за винятком рідкого гелію) затвердівають при атмосферному тиску і температурі $T > 0\text{K}$. Дослідження властивостей твердих тіл складають фізику твердого тіла, розвиток якої стимулюється проблемами техніки. Фізика твердого тіла – джерело нових матеріалів, нові ідеї теорії твердого тіла проникають в ядерну фізику, біофізику та ін.

Накопичення і систематизація даних про макроскопічні властивості ТТ почалось з 17 ст. Був встановлений ряд емпіричних законів, які описують дію на ТТ механічних сил, світла, ЕМП і т.д. Були відкриті закони Гука (1660), Дюлонга і Пті (1819), Ома (1826), Відемана-Франца (1853) та інші. У першій половині 19 ст. були створені основні концепції теорії пружності, яка розглядає ТТ як суцільне середовище.

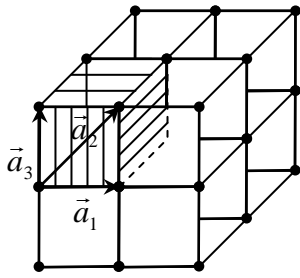
Уявлення про кристал як сукупність атомів, упорядковано розташованих у просторі і утримуваних біля положення рівноваги силами взаємодії, було в остаточному вигляді сформовано французьким вченим О.Браве у 1848 р., хоча ще у 1686 р. І.Ньютон використовував подібні ідеї при обчисленні швидкості звуку у ланцюжку пружно зв'язаних частинок.

У 1912 р. німецькі фізики М. Фон Лауе, П.Кніппінг і В.Фрідріх відкрили дифракцію рентгенівських променів на кристалах, що остаточно підтвердило уявлення про кристал як упорядковану дискретну структуру. Це відкриття стало основою методів експериментального визначення розташування атомів в кристалах і вимірювання міжатомних відстаней, і поклато початок рентгенівському структурному аналізу. У 1927 р. американські фізики Девісон і Джермер спостерігали дифракцію електронів у кристалах (Електронографія). Пізніше була виявлена також дифракція нейтронів

(Нейтронографія).

В основу сучасної теорії твердого тіла покладено положення, згідно з яким атоми або молекули кристалу розміщуються у вузлах кристалічної ґратки. Основна властивість кристалічної ґратки – трансляційна симетрія, яка відображає незмінність атомної структури при паралельному переносі її на довільний вектор \vec{l} ґратки:

$$\vec{l} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (1)$$

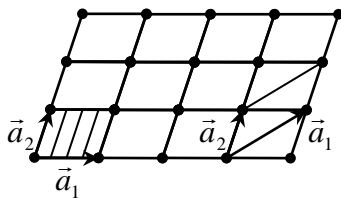


де n_1, n_2, n_3 – довільні цілі числа, а три так звані базисні вектори $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ визначають елементарну комірку кристалу – найпростішу просторову структуру, повторенням якої будується весь кристал (див. мал.).

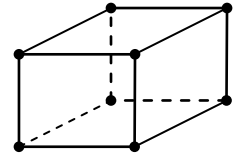
ґратка з одним атомом в елементарній комірці утворює просту решітку, або решітку Браве. Якщо елементарна комірка містить більше одного атома, вона називається складною. В елементарній комірці може розміщатись від одного атома (хімічні елементи) до 10^2 (хімічні сполуки) і $10^3 - 10^6$ атомів (білки, віруси в біологічних кристалах). В зв'язку з цим лінійні розміри елементарних комірок лежать в межах від кількох Å до $10^2 - 10^3 \text{ Å}$.

Властивість трансляційної симетрії кристалічної ґратки приводить до періодичності в просторі багатьох фізичних величин, що характеризують тверде тіло: густина речовини, густина заряду, потенціальна енергія $U(\vec{r})$ ґратки та інші величини залишаються незмінними при зміщенні на вектор ґратки \vec{l} , наприклад, $U(\vec{r} + \vec{l}) = U(\vec{r})$.

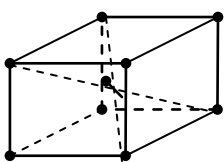
Слід відмітити, що вибір базисних векторів є не зовсім однозначним. Наприклад:



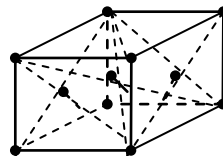
Якщо атоми ґратки однотипні, всі вузли ґратки отримуються трансляцією однієї точки кристалу на вектор \vec{l} при різних значеннях цілих чисел. В такому випадку елементарна комірка є коміркою Браве і містить 1 атом. Наприклад, проста кубічна ґратка містить $n = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ атом.



А це є прикладами складних комірок:

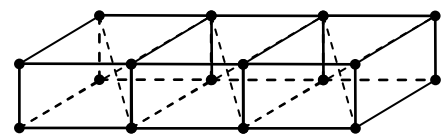


– об'ємноцентрована
 $n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$



– гранецентрована
 $n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

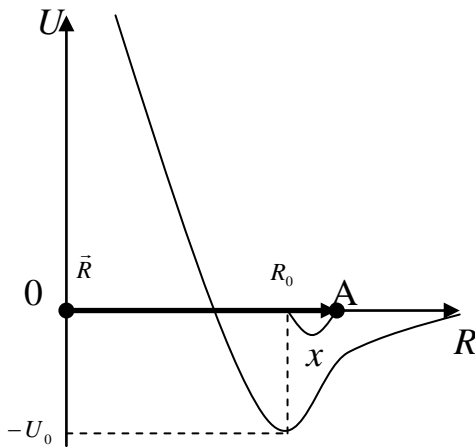
Складні елементарні комірки можна розглядати як сукупність вставлених одна в одну простих ґраток. Наприклад, в елементарній комірці кухонної солі є атом $Na(\bullet)$ і $Cl(\bullet)$. Атоми Na і Cl утворюють прості кубічні ґратки, зсунуті одна відносно другої на половину ребра кубу.



Значення базисних векторів називають сталими ґратки. Стала ґратки являє собою відстань між найближчими сусідами.

§70. Тепловий рух атомів у кристалі

В ідеальній гратці атоми повинні займати саме ті місця, на яких вони закріплені, тобто у вузлах кристалічної ґратки. Але ні один кристал не є абсолютно жорстким, оскільки його можна деформувати силами скінченної величини. Сили, які утримують атом в вузлах кристалічної ґратки, дуже малі, і достатньо вже теплової енергії самих атомів, щоб заставити їх переміщатися з рівноважного положення на помітні відстані.



Характер теплового руху атомів можна вивчити із залежності потенціальної енергії атомів від відстані між ними. При $R = R_0$ $U(R)$

має мінімум, отже $\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} = 0$ і сила

$$\vec{F} = -\text{grad}U(\vec{R}) = -\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} \cdot \frac{\vec{R}}{R_0} = 0, \quad (1)$$

Тобто, атоми знаходяться в стані

рівноваги. У цьому випадку $\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right) \equiv \beta > 0$. (2)

При малих відхиленнях атома А від положення рівноваги потенціальну енергію $U(R)$ можна розкласти в ряд Тейлора:

$$U(R) = U(R_0) + \left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} \cdot (R - R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (3)$$

Якщо позначити відхилення атома А від положення рівноваги $R - R_0 \equiv x$ і врахувати (1-3), отримаємо $U(R_0) = -U_0$

$$U(x) = -U_0 + \frac{1}{2} \beta x^2 + \dots \quad (4)$$

Сила, яка діє на атом А при русі його біля положення рівноваги вздовж вісі R , дорівнює

$$F = -\frac{dU}{dx} = -\beta x + \dots \quad (5)$$

Якщо в (5) обмежитись тільки першим доданком в (5), то в цьому наближенні $F_0 = -\beta x$ нагадує закон Гука, і тому називається квазіпружною. Це означає, що атом закріплений в певному вузлі ґратки, можна розглядати як простий гармонічний осцилятор, тобто атоми здійснюють гармонічні коливання біля своїх положень рівноваги. Частота коливань атомів $\sim 10^{12}$ Гц. Амплітуда коливань тим більша, чим більша температура T , але завжди менша за сталу ґратки. Збільшення амплітуди коливань вимагає необхідності врахування в розкладанні (3-5) наступних членів ряду Тейлора, якими вже не можна знехтувати. Коливання при наближенні до температури плавлення більше набувають ангармонічного характеру. Коли амплітуда досягає деякого критичного значення, кристалічна структура порушується, починається процес плавлення. Взагалі ангармонізм відповідає також за теплове розширення кристалу.

Навпаки, при зниженні температури амплітуда зменшується. Здавалося б, при абсолютному нулі температур рух атомів повинен був би припинитись.

Але повна зупинка руху заборонена законами квантової механіки. Згідно з співвідношенням невизначеностей Гейзенберга добуток невизначеностей імпульсу і координат не може бути меншим за сталу Планка: $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h$ (6), а повна зупинка атомів означає $p_x = \Delta p_x = 0, \Delta x = 0, \Delta p_x \cdot \Delta x = 0$, що суперечить нерівності (6). Тому згідно з законами квантової механіки атоми при $T=0$ здійснюють так звані нульові коливання.

Отже, при низьких температурах для розгляду руху атомів в кристалах слід користуватись законами квантової механіки і квантової статистики, а при більш високих температурах можна користуватись законами класичної механіки і класичної статистики.

Часто замість того, щоб говорити про коливання кристалічної ґратки, користуються еквівалентним корпускулярним описом, аналогічним квантовій теорії світла. Для коливань атомів в кристалі також має місце дискретність енергії, кванти енергії коливань називають фононами. Тобто, коливання кристалічної ґратки при взаємодії з електронами провідності і один з одним ведуть себе як частинки з енергією $h\omega(\vec{q})$ і квазіімпульсом $h\vec{q}$. $h\vec{q}$ називається квазіімпульсом, тому що ця величина має ряд особливостей, відрізняючих його від імпульсу вільної частинки. Зокрема, при зіткненні двох фононів сума квазіімпульсів зберігається з точністю до довільного вектору оберненої ґратки. Звукові хвилі в кристалах розглядаються як поширення фононів, теплові коливання ґратки – як теплове збудження фононів. Фонон не є частинкою, він є квантом колективного збудження ґратки в цілому. Тому фонон можна розглядати тільки як квазічастинки. Фонони не мають спіну, тому описуються статистикою Бозе-Ейнштейна.

Основною особливістю ідеального газу квазічастинок (на відміну від газу звичайних частинок) є незбереження числа квазічастинок і вони можуть утворюватись і зникати; квазічастинки мають скінчений час життя. Число фононів в кристалі залежить від температури: при підвищенні температури число квазічастинок росте. Тому трактування властивостей конденсованого середовища як властивостей ідеального газу квазічастинок плідне лише до тих пір, поки їх число мале. Їх взаємодію можна враховувати як збурення, а це можливо лише при порівняно низьких температурах.

Крім фононів у кристалах та інших конденсованих станах можливі різні типи збуджень і, отже, інші типи квазічастинок. Наприклад, збудженням коливань густини у надплинному гелії відповідають квазічастинки – фонони і ротони; всі вони бозони. У напівпровідниках квазічастинками є електрони провідності і дірки (обидві – ферміони).

Повернемось до фононів у кристалах. Середнє число \bar{n} фононів з енергією ε дається формулою Планка: $\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} - 1}$, яка співпадає з розподілом Бозе-Ейнштейна з хімічним потенціалом $\mu = 0$. Рівність $\mu = 0$ є наслідком того, що число фононів у кристалі не зберігається. Подібний висновок був отриманий для фотонного газу рівноважного теплового випромінювання (§41).

§71. Класична теорія теплоємності кристалу

При достатньо високих температурах, порядку кімнатної, рух атомів підкоряється законам класичної механіки. В цій класичній області існує дуже проста теорія теплоємності кристалів, яка опирається на теорему про рівномірний розподіл по ступням вільності (§45): середня кінетична енергія, що припадає на один ступінь вільності, дорівнює

$$\bar{\varepsilon}_{1\text{кін}} = \frac{1}{2}kT. \quad (1)$$

В §45 при виведенні цієї теореми ми показали, що для лінійного гармонічного осцилятора на одну коливальну ступінь вільності припадає така ж середня потенціальна енергія: $\bar{\varepsilon}_{1\text{потен}} = \bar{\varepsilon}_{1\text{кін}} = \frac{1}{2}kT$. Тоді для одного моля кристалу елементу в стані статистичної рівноваги, з урахуванням $3N_A$ мод нормальних коливань і $3N_A$ ступенів вільності поступального руху, його внутрішня енергія дорівнюватиме:

$$U = 3N_A(\bar{\varepsilon}_{1\text{потен}} + \bar{\varepsilon}_{1\text{кін}}) = 3N_A \cdot kT = 3RT. \quad (2)$$

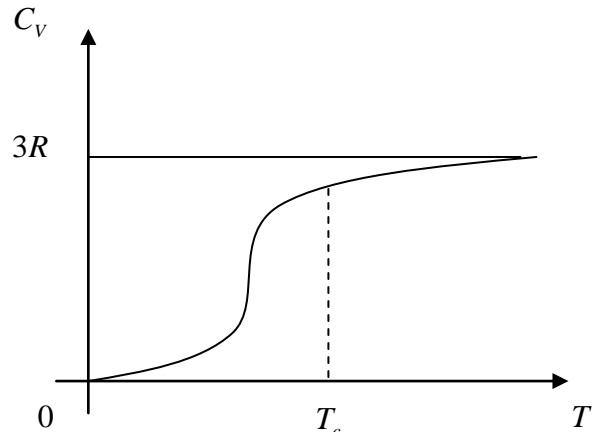
Молярна теплоємність такого кристалу при сталому об'ємі дорівнює:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R, \quad (3)$$

Тобто, не залежить від температури і дорівнює $3R$ (закон Дюлонга і Пті).

Велика простота класичної теорії теплоємності кристалів пов'язана з двома обставинами: з можливістю представлення руху атомів кристалу (в гармонічному наближенні) у вигляді нормальних коливань і універсального закону рівнорозподілу енергії по ступеням вільності (1). Співвідношення досить добре справджується на досліді, в тому числі і для металів, що на перший погляд не повинно мати місця. Дійсно, в металах є N_A вільних електронів; кожен вільний електрон з класичної точки зору має середню кінетичну енергію $\frac{3}{2}kT$, що дає в теплоємність (3) додатковий вклад $\frac{\partial}{\partial T} \left(N_A \cdot \frac{3}{2}kT \right) = \frac{3}{2}R$, тобто збільшує C_V в 1,5 рази, що не спостерігається експериментально. Це є одне із основних протиріч класичної електронної теорії металів.

Крім того, дослідження теплоємності твердих тіл при низьких температурах показує, що закон Дюлонга і Пті є асимптотичним законом, справедливим тільки при високих температурах. При зниженні температури, починаючи з деякої характерної температури T_c (так званої температури Дебая) теплоємність починає швидко зменшуватись і при $T \rightarrow 0$ $C_0 \rightarrow 0$ по закону T^3 (в діелектриках) або $AT + BT^3$ (в металах). Температура Дебая T_c різна для різних речовин, але для більшості вона порядку



100–400 K. Непридатність закону Дюлонга і Пті до твердих тіл при низьких температурах свідчить про непридатність в цій області температур ($T < T_c$) законів класичної механіки і класичної статистики.

§72. Модель Дебая

Для пояснення поведінки теплоємності кристалу при низьких температурах звернемось до трактування коливань кристалічної ґратки як сукупності квазічастинок – фононів, які є квантами колективного руху атомів решітки. Фонони описуються статистикою Бозе-Ейнштейна з середнім числом в стані з частотою ω і середньою енергією, які дорівнюють:

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{h\omega/kT} - 1}; \quad \bar{\varepsilon} = h\omega\bar{n} = \frac{h\omega}{e^{h\omega/kT} - 1}. \quad (1)$$

Підсумовування енергій фононів по всім можливим частотам дає наступний вираз для внутрішньої енергії 1 моля фононного газу

$$U = \int_0^{\omega_m} \frac{h\omega \cdot D(\omega)}{e^{h\omega/kT} - 1} d\omega, \quad (2)$$

де $D(\omega)$ - спектральна густина, тобто $D(\omega)d\omega$ дорівнює числу станів в інтервалі частот $d\omega$ при частоті ω . Припускаючи існування максимальної частоти коливань ґратки ω_m і враховуючи 3 незалежні напрямки коливань, отримуємо наступне її значення

$$D(\omega)d\omega = 3N_A \frac{d(\omega^3)}{\omega_m^3} = 3N_A \frac{3\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}. \quad (3)$$

Підставивши (3) в (2), знайдемо внутрішню енергію кристалу:

$$U = \frac{9N_A h}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{h\omega/kT} - 1}, \quad (4)$$

і теплоємність:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{9N_A h}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega^3 e^{h\omega/kT} \cdot \frac{h\omega}{kT^2}}{[e^{h\omega/kT} - 1]^2} d\omega. \quad (5)$$

Введемо нову змінну $x = h\omega/kT$ і визначимо температуру Дебая:

$$T_D = \frac{h\omega_m}{k}. \quad (6)$$

Тоді

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (7)$$

Це є формула Дебая для теплоємності кристалу. При високих температурах ($T \gg T_D$) вона переходить в класичний результат (71.3) $C_V \approx 3R$:

$$T_D/T \rightarrow 0, \quad e^x \approx 1+x \Rightarrow C_V \approx 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4}{(1+x-1)^2} dx = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 dx = 3R. \quad (8)$$

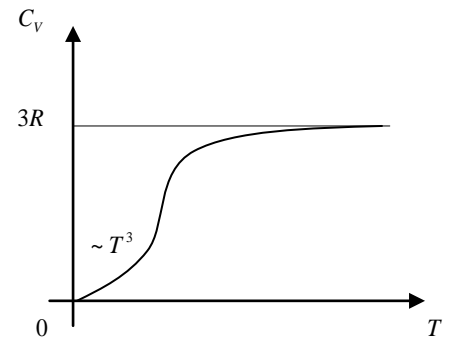
При низьких температурах ($T \ll T_D$) можна прийняти $T_D/T \approx \infty$, а тому

$$\int_0^{\infty} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx = \frac{\pi}{15}, \quad \text{і} \quad C_V = \frac{3\pi^4 R}{5T_D^3} T^3 \sim T^3. \quad (9)$$

Це є закон Дебая. Формула (7) добре описує дослідні криві при низьких температурах. Дебаєвська температура визначається дослідним шляхом

підгонкою під експериментальні дані. Наприклад, для Li $T_D = 400K$, для Na - $T_D = 150K$, для Ne - $T_D = 63K$. Цікаво, що у m - вимірному просторі теплоємність $C_V \sim T^m$, зокрема, для кристалів типу слюди, яка складається із слабозв'язаних площин, $C_V \sim T^2$.

На наведеному малюнку зображено схематично хід теплоємності по моделі Дебая (7).



§73. Теплове розширення кристалу

Теплове розширення визначається ангармонічною частиною сил взаємодії атомів. Щоб показати це, розглянемо теплове розширення на простій моделі двох взаємодіючих атомів. Ця модель дає можливість з'ясувати не тільки принципову сторону явища, але й дозволяє оцінити правильний порядок величини коефіцієнта теплового розширення.

Розглянемо 2 атома, які при малих відхиленнях від положення рівноваги $x = R - R_0$ взаємодіють між собою з потенціальною енергією:

$$U = \frac{1}{2} \beta x^2 - \frac{1}{3} \gamma x^3 \quad (1)$$

і з силою: $F = -\frac{dU}{dx} = -\beta x + \gamma x^2$. (1')

Ймовірність відхилення атому від положення рівноваги на величину x дорівнює, за Больцманом:

$$f(x) = A e^{-U/kT} = A e^{-\frac{\beta x^2}{2kT} + \frac{\gamma x^3}{3kT}} \approx A e^{-\frac{\beta x^2}{2kT}} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3kT} \right), \quad (2)$$

де ми розклали експоненту, яка відповідає ангармонічному члену, в ряд:

$$e^{\frac{\gamma x^3}{3kT}} \approx 1 + \frac{\gamma x^3}{3kT}.$$

Стала A у виразі (2) визначається з умови нормування:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2 / 2kT} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3kT} \right) dx = 1.$$

Інтеграл від другого доданку, пропорційного γ , дорівнює 0 через непарність підінтегральної функції. Тому:

$$A = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2 / 2kT} dx} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi kT}}.$$

Середнє відхилення атома від положення рівноваги:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx = \left(\frac{\beta}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2 / 2kT} \left(x + \frac{\gamma x^4}{3kT} \right) dx = \frac{\gamma kT}{\beta^2}, \quad (3)$$

де інтеграл від першого доданку з множником x знову дорівнює 0 внаслідок непарності підінтегральної функції. Інтеграл від другого доданку обчислюється елементарно.

За визначенням коефіцієнт лінійного теплового розширення α є видовження в розрахунку на одиницю довжини і на $1^\circ C$; таким чином:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l \cdot \Delta T}, \quad \alpha = \frac{\bar{x}}{aT} = \frac{\gamma x}{a\beta^2}, \quad (4)$$

де $a = R_0$ - стала ґратки. Ми бачимо, що коефіцієнт теплового розширення пропорційний коефіцієнту ангармонічності і при $\gamma = 0$ дорівнює 0.

Для прикладу розглянемо одновалентний іонний кристал. У цьому випадку можна покласти:

$$F = -\frac{e^2}{R^2} + \frac{\beta}{R^{10}}. \quad (5)$$

Тут $-\frac{e^2}{R^2}$ - кулонівське притягання між сусідніми різнойменними недеформованими іонами; $\frac{\beta}{R^{10}}$ - сила відштовхування між іонами. В рівновазі

$F = 0 = -\frac{e^2}{a^2} + \frac{\beta}{a^{10}}$, де $a = R_0$ - рівноважна відстань між сусідніми іонами. Звідси $\beta = e^2 a^8$.

Оскільки $R = a + x$, то для малих x :

$$F = -\frac{e^2}{(a+x)^2} + \frac{e^2 a^8}{(a+x)^{10}} \approx -\frac{8e^2}{a^3} x + \frac{52e^2}{a^4} x^2. \quad (6)$$

Порівнюючи з рівнянням (1), отримаємо:

$$\beta = 8e^2 / a^3, \quad \gamma = 52e^2 / a^4 \quad (6')$$

Підставляючи (6') у вираз (4), отримаємо

$$\alpha = \frac{52aK}{64e^2}. \quad (7)$$

Для $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ отримаємо $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що дає вірну по порядку величину.

ПИТАННЯ МОДУЛЬНОГО КОНТРОЛЮ

Модуль 1. Основи термодинаміки

1. Що розуміють під макроскопічним тілом?
2. В чому суть термодинамічного підходу у вивченні властивостей речовини?
3. На чому базується статистичний метод вивчення властивостей макроскопічних тіл?
4. Який стан макроскопічної системи називають рівноважним?
5. Які процеси в макроскопічних системах називають квазістатичними?
6. Які процеси в макроскопічних системах називають оборотними?
7. Що розуміють під рівнянням стану макроскопічної системи?
8. Запишіть рівняння стану ідеального газу.
9. Що зображує діаграма станів?
10. Покажіть на малюнку типову діаграму станів однокомпонентної речовини на РТ-площині.
11. Які властивості має будова твердих тіл?
12. Які характерні властивості притаманні рідинам?
13. Що розуміють під ближнім порядком у рідин?
14. Що називають потрійною точкою на діаграмі станів?
15. Що розуміють під критичною точкою на діаграмі станів однокомпонентної рідини?
16. Сформулюйте 1-й закон термодинаміки.
17. Сформулюйте 2-й закон термодинаміки.
18. Що означає твердження, що внутрішня енергія або ентропія є однозначною функцією стану?
19. Що розуміють під зовнішніми параметрами системи?
20. Якою формулою визначається робота системи при зміні її об'єму?
21. З яких властивостей розподілу енергії по частинам системи випливає існування температури?
22. Яка додаткова умова накладається на зв'язок між енергією і температурою системи?
23. На чому базуються принципи дії довільного термометра?
24. Дайте визначення теплоємності.
25. Яка формула визначає теплоємність при сталому об'ємі?
26. Як пояснити, чому теплоємність при сталому тиску вища за теплоємність при сталому об'ємі?
27. Приведіть закон Джоуля для ідеального газу.
28. Приведіть формулу Майєра для теплоємностей ідеального газу.
29. Приведіть визначення ентальпії.
30. Який фізичний зміст вільної енергії?
31. Приведіть приклади вільної енергії.
32. Як узагальнені термодинамічні сили визначаються через вільну енергію?
33. Як тиск виражається через вільну енергію?
34. Як ентропія виражається через вільну енергію?
35. Приведіть основне рівняння термодинаміки оборотних процесів.
36. Приведіть рівність Клаузіуса.
37. Які процеси називають адіабатичними?
38. Які тенденції має ентропія при необоротних процесах?
39. Що взагалі розуміють під термодинамічними потенціалами?

40. Приведіть співвідношення, яке зв'язує вільну і внутрішню енергію.
41. Приведіть визначення термодинамічного потенціалу Φ .
42. Приведіть вираз для 2-го начала термодинаміки для систем із змінним числом частинок.
43. Який фізичний зміст хімічного потенціалу?
44. Приведіть визначення термодинамічного потенціалу Ω .
45. Як число частинок в системі виражається через термодинамічний потенціал Ω ?
46. Які термодинамічні функції відносяться до аддитивних?
47. Що розуміють під термодинамічним граничним переходом?
48. Яка структура залежності внутрішньої енергії від числа частинок?
49. Що розуміють під циклом у термодинаміці?
50. Який загальний принцип роботи теплової машини?
51. Що називають коефіцієнтом корисної дії теплової машини?
52. Що називають циклом Карно?
53. Чому дорівнює к.к.д. циклу Карно?
54. Яке обмеження має к.к.д. довільного циклу?
55. Що називають тепловим двигуном другого роду?
56. Сформулюйте принцип Нернста.
57. Приведіть принцип Нернста у формі, запропонованій Планком.
58. Який висновок впливає із принципу Нернста стосовно теплоємності?
59. Який висновок впливає із принципу Нернста стосовно коефіцієнта об'ємного розширення?
60. Який висновок впливає із принципу Нернста стосовно абсолютного нуля температур?

Модуль 2. Основні принципи статистичної фізики

1. Приведіть значення числа молекул у 1 молі.
2. Що розуміють під мікроскопічним станом системи?
3. Як за мікроскопічним станом визначаються термодинамічні параметри?
4. Що розуміють під статистичним ансамблем?
5. Що називають фазовим простором системи?
6. Як визначається ймовірність мікростану системи?
7. Який зміст має густина (функція) розподілу?
8. Приведіть умову нормування функції розподілу.
9. В чому суть ергодичної гіпотези?
10. Як визначається середнє статистичне довільної фізичної величини?
11. Які ансамблі відносять до мікроканонічних?
12. Приведіть формулу мікроканонічного розподілу Гіббса.
13. Які системи відносять до канонічних?
14. Що називають інтегралом станів?
15. Як інтеграл станів зв'язаний з вільною енергією системи?
16. Приведіть формулу канонічного розподілу Гіббса.
17. Які властивості модуля канонічного розподілу аналогічні властивостям температури?
18. Який зв'язок між модулем статистичного розподілу і абсолютною температурою?
19. Як в статистичній фізиці визначається внутрішня енергія системи?
20. Як в статистичній фізиці визначається робота?

21. Як в статистичній фізиці визначається кількість теплоти?
22. Приведіть представлення ентропії через функцію розподілу.
23. Сформулюйте принцип Больцмана.
24. Який зміст має термодинамічна ймовірність?
25. Чому 2-й закон термодинаміки не має абсолютного характеру?
26. Які процеси порушують 2-й закон термодинаміки?
27. Чому ентропію можна вважати мірою безпорядку системи?
28. Чим пояснюється необоротність термодинамічних процесів зі статистичної точки зору?
29. Який характер має еволюція ентропії з часом?
30. Як визначається поняття інформації?
31. Як інформація зв'язана з ймовірністю?
32. Приведіть формулу Шеннона для ймовірності.
33. Приведіть зв'язок між ентропією та інформацією.
34. Що розумів Максвелл під введеним ним поняттям демона?
35. Як демон Максвелла може порушити 2-й закон термодинаміки?
36. Як розв'язується парадокс з демоном Максвелла в сучасній фізиці?
37. В чому суть проблеми теплової смерті Всесвіту?
38. Як сучасна фізика розв'язує проблему теплової смерті Всесвіту?
39. Що розуміють під флуктуацією термодинамічної системи?
40. Що називають флуктуацією фізичної величини?
41. Чому дорівнює середнє значення флуктуації фізичної величини?
42. Як визначається середня квадратична флуктуація фізичної величини?
43. Чому дорівнює середня квадратична флуктуація внутрішньої енергії?
44. Як ймовірність флуктуації зв'язана з ентропією?
45. Приведіть вираз для ймовірності малих флуктуацій?
46. Приведіть графік розподілу ймовірностей малих флуктуацій.
47. Якою формулою визначається ймовірність довільних флуктуацій фізичних величин?
48. Якою формулою визначається ймовірність малих флуктуацій термодинамічних величин?
49. Чому дорівнює середня квадратична флуктуація температури?
50. Чому дорівнює середня квадратична флуктуація об'єму?
51. Як пояснюється вплив флуктуацій на чутливість приладів?
52. Яка будова крутильних терезів?
53. Чому дорівнює межа чутливості крутильних терезів?
54. Чому дорівнює межа точності вимірювання маси пружинними терезами?
55. Чому дорівнює межа чутливості газового термометра?
56. Що розуміють під рівноважним тепловим випромінюванням абсолютно чорного тіла?
57. Що називають спектральною густиною випромінювання?
58. Приведіть модель абсолютно чорного тіла.
59. Приведіть закон Стефана-Больцмана.
60. Приведіть закон Релея-Джинса для рівноважного теплового випромінювання.
61. Що розуміють під ультрафіолетовою катастрофою?
62. В чому відмінність класичної і квантової статистик?
63. Який вигляд має канонічний розподіл Гіббса для квантових систем?

64. Що називають статистичною сумою?
65. Приведіть формулу для ентропії у квантовій статистиці.
66. До якої межі прямує функція розподілу у квантовій статистиці при $T \rightarrow 0$?
67. Як ентропія квантової системи залежить від температури при нескінченному дискретному спектрі?
68. Як ентропія квантової системи залежить від температури при скінченному дискретному спектрі?
69. Яким системам приписують від'ємні температури?
70. Які стани називають інверсними?
71. Які системи описують великим канонічним ансамблем Гіббса?
72. Приведіть формулу великого канонічного розподілу Гіббса.
73. Яка відмінність у заповненні станів класичними частиками, бозонами і ферміонами?
74. Приведіть формулу розподілу Фермі-Дірака.
75. Приведіть формулу розподілу Бозе-Ейнштейна.
76. З якої умови з розподілів Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна визначається хімічний потенціал?
77. Чому дорівнює хімічний потенціал для фотонного газу теплового випромінювання?
78. Приведіть формулу розподілу Планка.
79. Приведіть графік залежності функції розподілу Планка від частоти.
80. Приведіть закон зміщення Віна.

Модуль 3. Статистична фізика газового стану.

1. Які особливості міжмолекулярної взаємодії в газах?
2. Яку систему називають ідеальним газом?
3. В чому суть гіпотези елементарного безпорядку в газі?
4. Приведіть формулу Максвела розподілу молекул по імпульсам.
5. Приведіть формулу Максвела розподілу молекул по швидкостям.
6. Який фізичний зміст формули Максвела розподілу молекул по швидкостям.
7. Приведіть графік функції розподілу густини розподілу ймовірності по модулю швидкості.
8. Чому дорівнює найімовірніша швидкість в ідеальному газі?
9. Приведіть значення середньоквадратичної швидкості.
10. Приведіть значення середньої кінетичної енергії поступального руху молекули в ідеальному газі.
11. Чому дорівнює середнє значення проекції швидкості?
12. Чому дорівнює середнє значення абсолютної величини швидкості.
13. Приведіть формулу розподілу Максвела-Больцмана.
14. Який фізичний зміст формули розподілу Максвела-Больцмана?
15. Що можна сказати про розподіл в газі по швидкостям молекул у силовому полі?
16. Що можна сказати про розподіл молекул газу в просторі у силовому полі?
17. Приведіть і поясніть барометричну формулу.
18. Як розподілені молекули суміші газів у атмосфері?
19. Чому барометрична формула непридатна до реальної атмосфери?

20. Сформулюйте теорему про рівномірний розподіл кінетичної енергії по ступеням вільності.
21. Чому дорівнює внутрішня енергія 1 моля ідеального одноатомного газу?
22. Чому дорівнює теплоємність 1 моля ідеального одноатомного газу при сталому об'ємі?
23. Як визначається внутрішня енергія 1 моля ідеального багатоатомного газу?
24. Чому дорівнює теплоємність 1 моля ідеального багатоатомного газу при сталому об'ємі?
25. Яка модель використовується для двоатомної молекули в класичній теорії теплоємності ідеального газу?
26. Чому дорівнює число ступенів вільності двоатомної молекули?
27. В чому проявляється розходження класичної теорії теплоємності ідеального газу з експериментом?
28. В чому відмінність моделей двоатомної молекули в квантовій і класичній теорії теплоємності газу?
29. Які ступені вільності враховуються в русі молекули в квантовій і класичній теорії теплоємності?
30. Як визначається характеристична температура певного ступеня вільності молекули?
31. Як пояснити розморожування ступенів вільності в газі при нагріванні?
32. Яка послідовність розморожування різних ступенів вільності в газі при нагріванні?
33. Як визначається потенціальна енергія молекули в ідеальному газі?
34. Чому дорівнює інтеграл станів для ідеального газу?
35. Приведіть рівняння стану ідеального стану.
36. Який зв'язок сталих Больцмана і Авогадро?
37. Яке наближення використовується в теорії неідеального газу?
38. Приведіть вираз для вільної енергії неідеального газу.
39. Приведіть рівняння Ван-дер-Ваальса.
40. Чому дорівнює внутрішня енергія неідеального газу?
41. Чому дорівнює теплоємність неідеального газу?
42. В чому полягає процес Джоуля-Томсона?
43. Яка величина зберігається в процесі Джоуля-Томсона?
44. Яким є ефект в процесі Джоуля-Томсона для ідеального газу?
45. Яка умова позитивного ефекту в процесі Джоуля-Томсона для неідеального газу?
46. Що називають точкою інверсії в процесі Джоуля-Томсона для неідеального газу?
47. Який графік має залежність температури інверсії від тиску?
48. Як здійснюється охолодження водню і гелію?
49. Що розуміють під станом хімічної рівноваги?
61. Приведіть умову хімічної рівноваги?
62. Приведіть закон діючих мас.
63. Як вихід продуктів реакції залежить від тиску?
64. Приведіть кінетичне рівняння?
65. Приведіть рівняння Больцмана.
66. В чому полягає наближення довжини вільного пробігу?

67. Приведіть закон Фіка для дифузії.
68. Приведіть закон Фур'є для теплопровідності.
69. Чому дорівнює коефіцієнт теплопровідності газу?
70. Якою формулою визначається сила внутрішнього тертя?
71. Яке співвідношення між кінетичними коефіцієнтами?

Модуль 4. Статистична фізика конденсованого стану

1. Які властивості твердого тіла притаманні рідинам?
2. Які властивості газів притаманні рідкому стану?
3. Яке відношення до рідин мають аморфні тверді тіла?
4. Які співвідношення між середніми кінетичним та потенціальними енергіями притаманні твердим тілам, газам, рідинам?
5. Який характер має тепловий рух у рідинах?
6. Як з мікроскопічної точки зору пояснюється текучість рідин?
7. Як визначається ймовірність відносної відстані між молекулами у рідині?
8. Який фізичний зміст має радіальна функція розподілу?
9. Приведіть визначення конфігураційного інтегралу.
10. Як визначається тиск у рідині через конфігураційний інтеграл?
11. Чому дорівнює конфігураційний інтеграл для ідеального газу?
12. Як визначається внутрішня енергія рідин через радіальну функцію розподілу?
13. Як визначається рівняння стану рідин через радіальну функцію розподілу?
14. Яка поведінка радіальної функції розподілу і потенціальної енергії взаємодії молекул з відстанню?
15. Приведіть рівняння Ван-дер-Ваальса?
16. Приведіть віріальне рівняння стану.
17. Який фізичний зміст доданків $B_2(T)$, $B_3(T)$, ... у віріальному рівнянні стану?
18. Що називають фазою у термодинаміці?
19. Приведіть умови рівноваги двох фаз.
20. Як отримується із умов рівноваги рівняння кривої рівноваги двох фаз?
21. Які властивості фазових переходів I-го роду?
22. Приведіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
23. Як температура кипіння залежить від тиску?
24. Чим характеризуються фазові переходи II роду?
25. Що розуміють під критичною точкою "рідина-пар"?
26. Які умови визначають критичну точку "рідина-пар"?
27. Приведіть графіки характерних ізотерм в теорії Ван-дер-Ваальса.
28. Поясніть правило рівноваги фаз Максвелла.
29. Як критичні температура і тиск пов'язані з параметрами рівняння Ван-дер-Ваальса?
30. Приведіть рівняння Ван-дер-Ваальса у приведених температурі, тиску і об'ємі.
31. Які стани тіл називають відповідними?
32. Чому стан молекул у при поверхневому шарі відрізняється від стану молекул всередині рідини?
33. Чому дорівнює вільна поверхнева енергія?

34. Який фізичний зміст коефіцієнту поверхневого натягу?
35. Чому коефіцієнт вільного натягу повинен бути додатнім?
36. Чому дорівнює ентропія поверхні?
37. Чому дорівнює енергія поверхні?
38. Чому дорівнює теплоємність поверхні?
39. Як змінюються коефіцієнт поверхневого натягу і площа поверхні при наближенні до критичної точки?
40. Приведіть формулу Лапласа для тиску у випадку викривленої поверхні рідини.
41. Який вигляд приймає рівняння рівноваги фаз при урахуванні поверхневого тиску?
42. Приведіть умови рівноваги трьох фаз.
43. Які особливості фазових переходів гелію?
44. Чому точку переходу між He-I і He-II називають λ -точкою?
45. Що розуміють під властивістю надплинності рідкого He-II?
46. Який механізм має теплопровідність у He-II?
47. Що розуміють під термомеханічним ефектом у He-II?
48. Які досліди ілюструють високий термомеханічний ефект у He-II?
49. В чому суть двох рідинної моделі He-II?
50. Як двохрідинна модель He-II пояснює теплопровідність He-II?
51. Як двохрідинна модель He-II пояснює термомеханічний ефект у He-II?
52. Як пояснюється у рідкому гелію поява квазічастинок?
53. Який закон дисперсії мають квазічастинки у He-II?
54. Як з температурою змінюються стани в He-II?
55. Яка умова встановлює максимальну швидкість руху рідкого He-II, при якій ще можлива надплинність?
56. Дайте визначення твердого тіла.
57. В чому суть трансляційної симетрії кристалу?
58. Який характер має тепловий рух у кристалі?
59. Як пояснюється неможливість повної зупинки атомів при $T=0$ K?
60. Що називають фононами?
61. Що лежить в основі виведення формули для теплоємності кристала в рамках класичної статистики?
62. Приведіть закон Дюлонга і Пті для теплоємності кристалу.
63. Приведіть формулу Дебая для теплоємності кристала.
64. Яка залежність теплоємності кристалу від температури при $T \rightarrow 0$ K?
65. Яка природа теплового розширення кристалу?

ПИТАННЯ ДО ЕКЗАМЕНУ З ТЕРМОДИНАМІКИ І СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

1. Термодинамічний і статистичний опис речовини.
2. Стан термодинамічної рівноваги. Рівняння стану.
3. Діаграма станів.
4. Закони термодинаміки.
5. Робота і тиск
6. Температура.
7. Теплоємність.
8. Тиск як зовнішній параметр. Ентальпія.
9. Вільна енергія системи.
10. Основне рівняння термодинаміки оборотних процесів.
11. Другий закон термодинаміки для необоротних процесів.
12. Термодинамічні потенціали.
13. Системи із змінним числом частинок.
14. Залежність термодинамічних функцій від числа частинок.
15. Кругові процеси.
16. Цикл Карно. К.к.д. довільного циклу
17. Принцип Нернста і його наслідки.
18. Макроскопічні і мікроскопічні стани системи.
19. Статистичні ансамблі і функції розподілу.
20. Мікроканонічний розподіл Гіббса.
21. Канонічний розподіл Гіббса.
22. Статистична температура
23. Статистичний зміст термодинамічних функцій.
24. Статистичне обґрунтування 2-го закону термодинаміки.
25. Ентропія і ймовірність. Принцип Больцмана.
26. Зростання ентропії в процесі еволюції.
27. Ентропія і інформація
28. Демон Максвела
29. Проблема теплової смерті Всесвіту
30. Загальна постановка задачі про флуктуації.
31. Ймовірність флуктуації.
32. Флуктуації основних термодинамічних величин.
33. Вплив флуктуацій на чутливість приладів.
34. Термодинаміка електромагнітного випромінювання. "Ультрафіолетова катастрофа".
35. Канонічний розподіл Гіббса в квантовій статистичній фізиці.
36. Статистичне обґрунтування принципу Нернста
37. Від'ємні температури
38. Великий канонічний розподіл Гіббса
39. Особливості розподілу тотожних частинок.
40. Розподіли Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна.
41. Формула Планка для випромінювання абсолютно чорного тіла.
42. Ідеальний газ як найпростіша статистична система.
43. Розподіл Максвела молекул по швидкостям.
44. Ідеальний газ у зовнішньому полі. Розподіл Максвела-Больцмана.

45. Теорема про рівномірний розподіл кінетичної енергії по ступеням вільності.
46. Класична теорія теплоємності ідеального газу.
47. Квантова теорія теплоємностей двохатомних газів.
48. Термодинаміка ідеального газу.
49. Неідеальні гази.
50. Процес Джоуля-Томсона.
51. Умова хімічної рівноваги.
52. Закон діючих мас.
53. Кінетичне рівняння Больцмана.
54. Кінетичні явища в газах
55. Властивості рідин.
56. Статистична теорія рідкого стану.
57. Віріальний ряд. Рівняння Ван-дер-Ваальса.
58. Умови рівноваги фаз.
59. Фазові переходи 1-го роду. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса.
60. Фазові переходи 2-го роду. Критична точка.
61. Теорія фазових переходів Ван-дер-Ваальса.
62. Поверхневий натяг
63. Поверхневий тиск
64. Рівновага трьох фаз
65. Властивості рідкого He-II. Надплинність.
66. Бозе-ейнштейнівська конденсація.
67. Двохрідинна модель He-II
68. Мікроскопічна теорія He-II.
69. Властивості твердих тіл. Кристалічна ґратка.
70. Тепловий рух в кристалі.
71. Класична теорія теплоємності кристалу.
72. Модель Дебая.

Для нотаток

Навчальне видання

Термодинаміка і статистична фізика

курс лекцій

Дудик Михайло Володимирович

*Навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів
фізико-математичних спеціальностей*

Видання здійснено в авторському редагуванні

Підписано до друку 15.01.2015. Формат 60×90 1/32

Папір офсет.

Обл.-вид. арк. 0,45. Ум. друк. арк. 0,4

Тираж 100. Зам. №2561.

**Видавець та виготовлювач
ФОП Жовтий О.О.**

20300, м. Умань, вул. Садова, 2
(УДПУ, навчальний корпус №1)

Тел. 097 255 65 07

047 44 5 21 66

093 540 78 82

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК, №2444 від 22.03.2006 р.