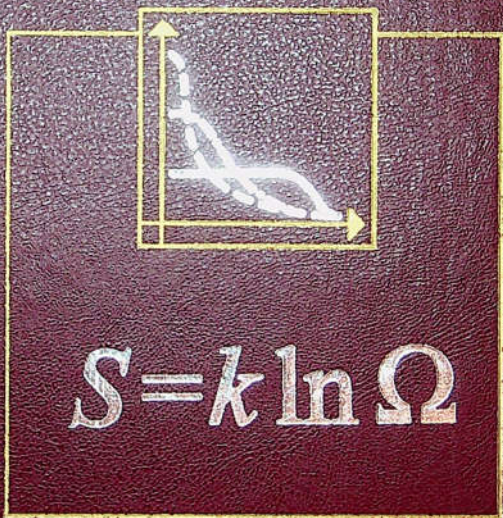


Є.Ф. Венгер, В.М. Грибань, О.В. Мельничук

ОСНОВИ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ І ТЕРМОДИНАМІКИ



«ВМЦА ШКОЛА»

Е. Ф. Венгер, В. М. Грибань, О. В. Мельничук

ОСНОВИ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ І ТЕРМОДИНАМІКИ

*Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України*

**Навчальний посібник для студентів
фізико-математичних спеціальностей
вищих педагогічних навчальних закладів**

КИЇВ
«ВИЩА ШКОЛА»
2004

УДК 536(075.8)
ББК 22.317я73
В 29

Гриф надано Міністерством освіти
і науки України (лист від 2 червня
2004 р. № 14/18.2-1183)



Рецензенти: д-р фіз.-мат. наук, проф. *В. Г. Шевчук* (Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова), д-р фіз.-мат. наук, проф. *П. І. Баранський* (Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України)

Редактор *І. В. Туз*

В29 Венгер Є. Ф. та ін.

Основи статистичної фізики і термодинаміки: Навч. посіб. / Є. Ф. Венгер, В. М. Грибань, О. В. Мельничук. — К.: Вища шк., 2004. — 255 с.: іл.
ISBN 966-642-242-5

Викладено поняття і принципи рівноважної термодинаміки, статистичної фізики та фізичної кінетики, застосування їх методів до розрахунку параметрів макроскопічних систем. Подано статистичне обґрунтування законів та співвідношень феноменологічної термодинаміки. Матеріал проілюстровано значною кількістю задач, більшість з яких супроводжується детальними розв'язками.

Для студентів фізико-математичних спеціальностей вищих педагогічних навчальних закладів.

УДК 536(075.8)
ББК 22.317я73

ISBN 966-642-242-5

© Є. Ф. Венгер, В. М. Грибань,
О. В. Мельничук, 2004

Передмова	6
Розділ 1. Основні поняття і принципи термодинаміки	9
1.1. Термодинамічна система та термодинамічні параметри	9
1.2. Внутрішня енергія, Теплота і робота в термодинаміці	10
1.3. Температура в термодинаміці. Рівняння стану	12
1.4. Термодинамічні процеси	15
1.5. Перший закон термодинаміки	16
1.6. Другий закон термодинаміки. Ентропія	17
1.7. Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану	23
1.8. Третій закон термодинаміки	25
Задачі до розділу 1	27
Розділ 2. Методи термодинаміки	34
2.1. Термодинамічні функції. Рівняння Гіббса – Гельмгольца	34
2.2. Система зі змінним числом частинок. Хімічний потенціал	39
2.3. Загальні умови термодинамічної рівноваги	41
2.4. Рівновага фаз і фазові переходи. Рівняння Клапейрона – Клаузіуса	44
2.5. Правило фаз Гіббса. Потрійна точка	49
2.6. Фазові переходи другого роду	50
Задачі до розділу 2	53
Розділ 3. Деякі застосування термодинаміки	59
3.1. Температурна залежність поверхневого натягу рідинни	59
3.2. Термодинаміка гальванічного елемента	60
3.3. Ефект Джоуля – Томсона	62
3.4. Термодинаміка випромінювання	66
Задачі до розділу 3	71
Розділ 4. Основні поняття і принципи статистичної фізики	74
4.1. Макроскопічні та мікроскопічні стани макроскопічної системи	74
4.2. Класична система. Фазовий простір	75
4.3. Квазікласичне наближення	78
4.4 Рівноважний стан у статистичній фізиці. Статистична ентропія	81
4.5. Статистична функція розподілу	83

4.6. Мікроканонічний розподіл Гіббса	87
4.7. Канонічний розподіл Гіббса	89
4.8. Перехід до класичної статистики	92
Задачі до розділу 4	93
Розділ 5. Статистична термодинаміка	100
5.1. Статистична температура. Принцип Больцмана	100
5.2. Статистичний зміст роботи і теплоти в першому законі термодинаміки	104
5.3. Статистичний зміст другого закону термодинаміки	107
5.4. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки	109
5.5. Обчислення термодинамічних величин за допомогою канонічного розподілу	110
5.6. Великий канонічний розподіл Гіббса	112
Задачі до розділу 5	115
Розділ 6. Класичний газ	118
6.1. Розподіл Максвелла – Больцмана	119
6.2. Розподіл Максвелла	121
6.3. Розподіл Больцмана для газу в зовнішньому полі	123
6.4. Обчислення статистичної суми для класичного одноатомного ідеального газу	126
6.5. Термодинамічні функції та рівняння стану класичного одноатомного ідеального газу	127
6.6. Розподіл молекул класичного одноатомного ідеального газу за мікростанами	129
6.7. Класичний двоатомний ідеальний газ	130
6.8. Теорема про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності та класична теорія теплоємності	133
6.9. Квантова теорія теплоємності двоатомних газів. Якісний аналіз	137
6.10. Квантова теорія теплоємності двоатомних газів. Кількісний аналіз	140
6.11. Класичний реальний газ	146
Задачі до розділу 6	152
Розділ 7. Квантовий ідеальний газ	156
7.1. Розподіли Фермі – Дірака і Бозе – Ейнштейна	157
7.2. Термодинамічні функції та рівняння стану квантового ідеального газу	160
7.3. Перехід до класичної статистики. Виродження газу	162
7.4. Квантовий ідеальний бозе-газ за низьких температур. Бозе-конденсація	164
7.5. Ідеальний фермі-газ за низьких температур	168
7.6. Вільні електрони в метали як вироджений фермі-газ	173
7.7. Рівноважне випромінювання як фотонний бозе-газ	176
7.8. Фононний бозе-газ у кристалі	181
Задачі до розділу 7	187
Розділ 8. Елементи теорії флуктуацій	191
8.1. Ймовірність флуктуації	191
8.2. Флуктуації об'єму і густини	194

8.3. Флуктуації температури, тиску та ентропії	197
8.4. Обчислення флуктуацій за допомогою канонічного розподілу Гіббса	200
8.5. Молекулярне розсіювання світла	202
8.6. Броунівський рух	204
Задачі до розділу 8	208
Розділ 9. Елементи фізичної кінетики	214
9.1. Нерівноважні системи. Методи кінетики	214
9.2. Рівняння Смолюховського	216
9.3. Рівняння Фоккера – Планка	217
9.4. Броунівський рух і дифузія	219
9.5. Рівняння кінетичного балансу. Принцип детальної рівноваги	221
9.6. Виведення формули Планка	223
9.7. Кінетичне рівняння Больцмана	225
9.8. Кінетичне рівняння для електронів у кристалі. Тензор електропровідності	229
9.9. H-теорема Больцмана	231
9.10. Кінетичні коефіцієнти. Теорема Онсагера	233
Задачі до розділу 9	236
Додатки	240
<i>Додаток I. Елементи теорії ймовірностей</i>	<i>240</i>
<i>Додаток II. Доведення теореми Карно</i>	<i>243</i>
<i>Додаток III. Гамма-функція Ейлера та дзета-функція Рімана</i>	<i>245</i>
<i>Додаток IV. Теорема Ліувілля</i>	<i>245</i>
<i>Додаток V. Дельта-функція Дірака</i>	<i>246</i>
<i>Додаток VI. Інтеграл Пуассона</i>	<i>247</i>
<i>Додаток VII. Формула Стірлінга</i>	<i>248</i>
<i>Додаток VIII. Інтеграл похибок</i>	<i>248</i>
<i>Додаток IX. Інтеграл K_n</i>	<i>249</i>
<i>Додаток X. Інтеграл L_n</i>	<i>250</i>
<i>Додаток XI. Інтеграл M</i>	<i>251</i>
<i>Список використаної та рекомендованої літератури</i>	<i>253</i>
<i>Предметний покажчик</i>	<i>254</i>

Передмова

Статистична фізика і термодинаміка вивчають макроскопічні системи, які складаються з великого числа частинок – молекул, атомів, йонів, електронів, фотонів та ін. Такими системами є звичайні гази, рідини, тверді тіла, вільні електрони в металі тощо.

Велика кількість частинок зумовлює існування макроскопічних параметрів, які характеризують систему в цілому, але незастосовні до окремих частинок. Такими параметрами є, наприклад, тиск, об'єм, температура. Обчислення макропараметрів і визначення зв'язків між ними – основна задача як статистичної фізики, так і термодинаміки, хоча статистичний та термодинамічний методи різняться між собою.

Термодинамічний метод не спирається на жодні модельні уявлення щодо атомно-молекулярної структури речовини. Він ґрунтується на дослідних (феноменологічних) співвідношеннях між макроскопічними (вимірюваними) величинами, а в його основу покладено фундаментальні закони (начала), встановлені узагальненням експериментальних фактів. Тому методи феноменологічної термодинаміки універсальні, вони застосовні до дуже великої кількості макроскопічних систем, від звичайних газів, рідин і твердих тіл до об'єктів Всесвіту. В цьому полягає значна перевага термодинаміки.

Водночас феноменологічна термодинаміка має і певний недолік. Вона не розкриває внутрішні механізми явищ і процесів, тому деякі з них, зокрема явища, пов'язані з флуктуаціями, не потрапляють у сферу її дії. Подібні явища і процеси пояснюються за допомогою статистичної фізики.

Статистичний метод із самого початку враховує дискретну структуру речовини і ґрунтується на відповідних модельних уявленнях, а закони поведінки формулює на основі законів поведінки її частинок. Це дає можливість зрозуміти механізми фізичних явищ і процесів у макросистемах, обґрунтувати закони термодинаміки та розв'язувати задачі, нерозв'язні в межах феноменологічної термодинаміки.

Водночас слід мати на увазі, що висновки статистичної фізики справедливі лише за умови правильності припущень щодо поведінки частинок системи.

Отже, кожний із методів має свої переваги та недоліки. У зв'язку з цим найбільш плідним є об'єднання обох методів, тобто побудова термодинаміки на статистичній основі. Такий єдиний метод називається

вається статистичною термодинамікою і викладається, як правило, окремим розділом у курсі статистичної фізики.

Стосовно історичних аспектів виникнення і розвитку термодинаміки та статистичної фізики насамперед зауважимо, що феноменологічну термодинаміку було започатковано в першій чверті XIX ст., коли атомно-молекулярні уявлення перебували ще на стадії становлення. Це пояснює ту обставину, що термодинаміка не бере до уваги атомно-молекулярної структури речовини.

Феноменологічна термодинаміка започаткована працею французького інженера С. Карно «Міркування про рушійну силу вогню» (1824 р.), яка містила основні засади другого закону термодинаміки. У сучасних курсах термодинаміки вони відомі як теореми Карно. Сучасне формулювання другого закону термодинаміки належить німецькому фізику Р. Клаузіусу (1850 р.) і англійському фізику У. Томсону (лорду Кельвіну) (1851 р.).

Низкою інших робіт, виконаних протягом 40–50-х років XIX ст. німецькими природодослідниками Р. Майєром і Г. Гельмгольцем та англійським фізиком Дж. Джоулем, було встановлено закон збереження та перетворення енергії. У термодинаміці, яка розглядає процеси, пов'язані з теплообміном, він має назву першого закону термодинаміки.

Розвиваючи другий закон термодинаміки, Р. Клаузіус увів одне з найважливіших понять термодинаміки – ентропію (1865 р.), за допомогою якої формулюється другий закон для оборотних і необоротних процесів.

У середині XIX ст. вперше були застосовані поняття абсолютної температури (У. Томсон (лорд Кельвін), 1948 р.) та метод термодинамічних функцій (потенціалів), пізніше детально розроблений американським фізиком Дж. Гіббсом, роботи якого завершили створення класичної термодинаміки.

Слід додати, що в 1906 р. німецький фізико-хімік В. Нернст сформулював теплову теорему (теорему Нернста), яку називають також третім законом термодинаміки.

Витоки статистичної фізики пов'язані із встановленням атомно-молекулярної структури речовини. Не зупиняючись на здогадках античних філософів щодо атомної структури матерії, зазначимо, що визначення молекули як найменшої частинки речовини, а атома як найменшої частинки хімічного елемента було прийнято на з'їзді хіміків у 1860 р., а остаточно існування молекул підтверджено дослідями французького фізика Ж. Перрена з вивчення броунівського руху.

Першим етапом у формуванні статистичної фізики стала молекулярно-кінетична теорія газів, створення якої визначило застосування англійським фізиком Дж. Максвеллом імовірісно-статистичних методів до вивчення руху мікрочастинок і встановлення розподілу молекул газу за швидкостями (розподіл Максвелла, 1859 р.) та обґрунтування статистичної природи другого закону термодинаміки (1867 р.). На цьому етапі формування статистичної фізики велике значення мали роботи австрійського фізика Л. Больцмана, який знайшов розподіл газових молекул за енергіями (розподіл Больцмана,

1866 р.), що є основою статистики Больцмана, встановив зв'язок статистики з термодинамікою (принцип Больцмана, 1872 р.) та вивів кінетичне рівняння (1872 р.).

Створення класичної статистичної фізики завершилося роботами американського фізика Дж. Гіббса, який розробив найбільш загальне та послідовне її формулювання, застосовне до довільної макросистеми в рівноважному стані (мікроканонічний та канонічний розподіли Гіббса, 1902 р.).

Відкриття квантових властивостей мікрочастинок потребувало створення статистики систем частинок, до яких незастосовні поняття координати та імпульсу, тобто створення квантової статистики. Це завдання було розв'язане в працях А. Ейнштейна та індійського фізика Ш. Бозе, які розробили квантову статистику систем частинок з цілим спіном (розподіл Бозе – Ейнштейна, 1924–1925 рр.), і в роботах італійського фізика Е. Фермі та англійського фізика П. Дірака, які сформулювали квантову статистику частинок із напівцілим спіном (розподіл Фермі – Дірака, 1925–1926 рр.).

Квантова статистика дала змогу пояснити властивості квантових макросистем: фермі-газу вільних електронів у металах, фотонного бозе-газу рівноважного випромінювання, систем фононів та ексцитонів у кристалах.

Вагомий внесок у розвиток статистичної фізики та термодинаміки зробили також вчені українських наукових закладів, зокрема М. М. Боголюбов, який отримав важливі результати в галузі квантової статистики (поширення методу кінетичних функцій розподілу на квантові системи, 1947 р.), Л. Д. Ландау (фазові переходи другого роду, 1937 р.), В. Є. Лашкар'єв (біполярна дифузія нерівноважних носіїв струму, 1946 р.).

Статистична фізика і термодинаміка нині інтенсивно розвиваються як у напрямі розробки та удосконалення їх основ, так і в напрямі застосування до проблем, що виникають у результаті розвитку науки та дослідження фізичних явищ, які відбуваються за екстремальних умов, зокрема за наднизьких температур та у високотемпературній плазмі.

Феноменологічній термодинаміці присвячено розділи 1–3, статистичній фізиці – розділи 4–8 цього посібника, в яких розглянуто рівноважні макроскопічні системи.

Нерівноважні системи зазвичай є предметом вивчення окремого розділу – фізичної кінетики; її основні поняття викладено в розділі 9.

Розділ I

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ПРИНЦИПИ ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1. Термодинамічна система та термодинамічні параметри

Термодинаміка вивчає макроскопічні системи, які містять дуже велику кількість частинок незалежно від їх природи. Такими системами є звичайні речовини (гази, рідини, тверді тіла), системи електронів, фотонів тощо. Феноменологічна термодинаміка не бере до уваги атомно-молекулярної структури речовини, але для кращого пояснення матеріалу ми іноді звертатимемося до неї.

Макроскопічні системи в термодинаміці називаються *термодинамічними системами*.

Величини, які характеризують макроскопічну систему в цілому, називаються *макроскопічними параметрами*. До них належать, зокрема, об'єм, тиск, густина, поляризація.

Макроскопічні параметри поділяють на *зовнішні* і *внутрішні*.

Зовнішні макропараметри визначаються положенням і дією зовнішніх щодо системи тіл. Характерним прикладом зовнішнього параметра є об'єм газу, який визначається стінками посудини. До зовнішніх параметрів належать також напруженість зовнішнього електричного поля, магнітна індукція тощо. В загальному випадку зовнішні параметри позначатимемо як a_i ($i = 1, 2, \dots$).

Внутрішніми називають параметри b_j ($j = 1, 2, \dots$), які визначаються властивостями самої системи, тобто рухом і розподілом частинок. Ними є тиск, густина, намагніченість і т. д.

Крім цього, макропараметри поділяють на *інтенсивні* та *екстенсивні*.

Інтенсивні параметри — це параметри, які не залежать від маси або кількості частинок (наприклад, тиск). *Екстенсивними* називають параметри, пропорційні масі або кількості частинок. До екстенсивних параметрів належать, зокрема, об'єм та енергія. Екстенсивні параметри адитивні, тоді як інтенсивні параметри такої властивості не мають.

Сукупність незалежних макропараметрів називають *станом* термодинамічної системи. Величини, які визначаються станом у певний момент часу і не залежать від станів у попередні моменти,

називаються *функціями стану*. Прикладом функції стану є внутрішня енергія.

Якщо макроскопічні параметри з часом не змінюються, стан називають *стаціонарним*, а якщо при цьому в системі відсутні будь-які потоки (енергії, речовини тощо), стан називають *рівноважним*, або *станом термодинамічної рівноваги*. В стані термодинамічної рівноваги макроскопічні параметри називаються *термодинамічними параметрами*.

Якщо термодинамічна система перебуває в рівноважному стані, то в рівноважному стані перебувають також її окремі макроскопічні частини.

Термодинаміка вивчає переважно рівноважні термодинамічні системи, а її основним завданням є обчислення термодинамічних параметрів і зв'язків між ними.

Системи, які не обмінюються з зовнішніми тілами енергією та частинками, називаються *замкненими*. На підставі дослідних фактів у термодинаміці формулюється *перший постулат*: замкнена система з часом завжди переходить до рівноважного стану і самовільно з нього не виходить.

Час переходу замкненої системи з нерівноважного до рівноважного стану називається *часом релаксації*. Сам перехід має асимптотичний характер, тому, строго кажучи, час переходу до повністю рівноважного стану нескінченно великий, але можна обмежитися переходом до стану, який мало відрізняється від повністю рівноважного. У зв'язку з цим часом релаксації τ вважають час, упродовж якого відхилення відповідного параметра від рівноважного значення зменшується в e разів.

Часи релаксації для різних параметрів можуть бути різними. Крім того, вони визначаються властивостями системи, залежать від її стану та зовнішніх умов. Наприклад, електрони провідності в металах переходять до стану рівноваги за $10^{-13} - 10^{-14}$ с, а вирівнювання концентрації в твердих сплавах триває кілька років.

Отже, перший постулат виключає з розгляду в термодинаміці самовільні відхилення термодинамічних параметрів від рівноважних значень, тобто флуктуаційні явища.

1.2. Внутрішня енергія.

Теплота і робота в термодинаміці

Однією з найважливіших фізичних характеристик будь-якої системи є енергія. Важливість поняття енергії пов'язана, зокрема, із законом її збереження. Фундаментальне значення має енергія і в термодинаміці.

Повну енергію системи можна поділити на *зовнішню* і *внутрішню*. До зовнішньої енергії належить енергія руху системи як цілої та потенціальна енергія системи в полі зовнішніх сил. Решта — внутрішня енергія. Термодинаміка не розглядає рух системи в цілому та зміну потенціальної енергії в зовнішніх полях, тому енергією термодинамічної системи є внутрішня енергія.

Феноменологічна термодинаміка не пояснює природу внутрішньої енергії, а лише констатує її наявність, оскільки пояснення потребує врахування дискретної структури речовини.

До внутрішньої енергії належить енергія всіх видів рухів і взаємодій частинок системи: енергія поступального, обертового і коливального рухів молекул і атомів, енергія міжмолекулярної взаємодії, внутрішньоатомна, внутрішньоядерна енергія і т. д.

Однак у термодинаміці значення має не сама внутрішня енергія, а її зміна під час зміни стану системи, тому до уваги беруться лише ті складові внутрішньої енергії, які змінюються. Найчастіше це енергія поступального, обертового та коливального рухів молекул, енергія коливань атомів у молекулах і енергія міжмолекулярної взаємодії. Внутрішню енергію позначатимемо як U .

Внутрішня енергія в термодинаміці — це адитивна величина, тобто енергія системи дорівнює сумі енергій її частин і може змінюватися в результаті взаємодії системи з зовнішніми тілами, причому є два способи передачі енергії від системи до зовнішніх тіл (або від зовнішніх тіл до системи).

Перший спосіб передачі енергії пов'язаний зі зміною зовнішніх параметрів, наприклад об'єму. В цьому випадку енергія, передана системою до зовнішніх тіл, називається *роботою* A системи.

У другому випадку енергія, отримана системою від зовнішніх тіл без зміни зовнішніх параметрів, називається *кількістю теплоти* Q , яку отримала система, а процес передачі енергії називають *теплообміном*.

Додатними вважають роботу A системи та отриману нею кількість теплоти Q . Якщо роботу над системою виконують зовнішні тіла, тоді $A < 0$, якщо система віддає певну кількість теплоти, то $Q < 0$.

Величину Q часто називають *теплотою*, або теплом. У зв'язку з цим зауважимо, що більшість авторів під терміном «теплота» розуміють форму хаотичного (теплого) руху частинок системи — атомів, молекул, електронів, фотонів тощо, а її мірою є кількість теплоти Q , тобто кількість енергії, отриманої або відданої системою під час теплообміну (за сталих зовнішніх параметрів).

У механіці роботу, яка виконується під час нескінченно малого переміщення $d\vec{s}$ під дією сили \vec{F} , обчислюють за формулою

$$\delta A = \vec{F} \cdot d\vec{s} = \sum_{i=1}^3 F_i ds_i.$$

Подібним чином у термодинаміці робота системи за нескінченно малих змін зовнішніх параметрів a_i визначається у вигляді

$$\delta A = \sum_i \Lambda_i da_i, \quad (1.1)$$

де $\Lambda_i = \frac{\partial A}{\partial a_i}$ — узагальнена сила, спряжена параметру a_i .

У найпростішому випадку, коли термодинамічною системою є газ, зовнішнім параметром — об'єм V , а узагальненою силою — тиск p , елементарна робота газу дорівнює

$$\delta A = p dV. \quad (1.2)$$

Роботу сил поверхневого натягу рідини у разі збільшення площі її поверхні на $d\Sigma$ знаходять за формулою

$$\delta A = -\sigma d\Sigma, \quad (1.3)$$

де σ — коефіцієнт поверхневого натягу, тобто $a = \Sigma$, $\Lambda = -\sigma$.

У цьому випадку робота рідини від'ємна, а додатною є робота зовнішніх сил.

Робота не є функцією стану, вона є функцією процесу, тому в загальному випадку $\delta A \neq dA$, тобто елементарна (нескінченно мала) робота не є повним диференціалом.

Спосіб обчислення кількості теплоти Q пов'язаний із поняттям температури, тому він розглядається в п. 1.6.

1.3. Температура в термодинаміці. Рівняння стану

Термодинаміка виникла як наука про теплові явища, тобто явища, пов'язані з теплообміном, тому поняття температури стало однією з найважливіших характеристик системи. Пізніше термодинаміка охопила значно більшу кількість явищ і теплообмін став не обов'язковим елементом, однак температура залишилась одним із основних параметрів.

Поняття про температуру виникло значно раніше від започаткування термодинаміки (спиртовий і ртутний термометри винайдені в першій половині XVIII ст.) і було пов'язане з відчуттям холодного і гарячого тіл. Термодинаміка науково обґрунтувала поняття температури.

У термодинаміці температура є основною характеристикою рівноважного стану, а твердження про її існування називається *нульовим законом*. Температура є особливим параметром, який не належить ні до зовнішніх, ні до внутрішніх параметрів.

Поняття про температуру в термодинаміці вводиться так. Розглянемо дві замкнені термодинамічні системи з внутрішніми енергіями U_1 і U_2 , кожна з яких перебуває в рівноважному стані.

Приведемо ці системи в стан теплообміну, щоб вони обмінювалися внутрішньою енергією без зміни зовнішніх параметрів, і розглядатимемо їх як одну замкнену систему. Тоді, незалежно від зовнішніх параметрів системи, можливі два наслідки.

У першому випадку об'єднана система залишиться в рівноважному стані, тобто теплообмін між системами не відбуватиметься, а в другому об'єднана система виявиться нерівноважною і між системами відбуватиметься теплообмін.

Отже, стан термодинамічної рівноваги визначається не лише зовнішніми параметрами, а й залежить від деякого параметра, який характеризує внутрішній стан системи й називається *температурою* T . За відсутності теплообміну між системами їх температури вважаються однаковими, а за наявності теплообміну вищою вважається температура системи, яка втрачає внутрішню енергію, тобто видає певну кількість теплоти.

Вимірювання температури ґрунтується на залежності від неї певного параметра системи (об'єму, довжини, електропровідності, термоелектрорушійної сили тощо) та на властивості *транзитивності* термодинамічної рівноваги. Вона полягає в тому, що якщо системи A і B перебувають у стані термодинамічної рівноваги з системою C , то існує і рівновага між ними. З цієї властивості пов'язана можливість використання термометрів.

У побутових ртутних або спиртових термометрах використовується залежність від температури об'єму рідини, внаслідок чого змінюється довжина стовпчика ртуті або спирту.

Сучасну стоградусну температурну шкалу запропонував у 1742 р. шведський астроном і фізик А. Цельсій.

У фізиці використовують *абсолютну* (термодинамічну) температуру T , уведена на підставі другого закону термодинаміки (див. п. 1.6.) англійським фізиком У. Томсоном (лордом Кельвіном).

Згідно з Міжнародною системою одиниць (СІ), реперною точкою термодинамічної шкали температур є температура *потрійної точки* води (п. 2.4), яка дорівнює 273,16 К (точно), а одиницею термодинамічної температури є кельвін (К), величина якого дорівнює градусу шкали Цельсія.

Абсолютна (термодинамічна) температура T пов'язана з температурою t за шкалою Цельсія співвідношенням

$$T(\text{К}) = t(^{\circ}\text{С}) + 273,15(\text{К}), \quad (1.4)$$

оскільки температурі $t = 0^{\circ}\text{С}$ за нормального атмосферного тиску відповідає абсолютна температура $T = 273,15\text{ К}$.

Зважаючи на внутрішні й зовнішні параметри та температуру, можна сформулювати *другий постулат* термодинаміки: всі рівноважні внутрішні параметри термодинамічної системи є функціями зовнішніх параметрів і температури, тобто

$$b_j = b_j(a_1, a_2, \dots, T). \quad (1.5)$$

Одним із внутрішніх параметрів є внутрішня енергія U , тому згідно з (1.5)

$$U = U(a_1, a_2, \dots, T). \quad (1.6)$$

Рівняння (1.6) називається *калоричним рівнянням стану* системи.

Прикладом калоричного рівняння стану є формула для внутрішньої енергії ідеального газу

$$U = \frac{3}{2} Nk_0T, \quad (1.7)$$

де k_0 — стала Больцмана.

Внутрішніми параметрами є також узагальнені сили Λ_i , тому можна записати

$$\Lambda_i = \Lambda_i(a_1, a_2, \dots, T). \quad (1.8)$$

Рівняння (1.8) називається *термічним рівнянням стану*.

Важливою узагальненою силою є тиск p , отже

$$p = p(a_1, a_2, \dots, T). \quad (1.9)$$

Рівняння (1.9) — найважливіше термічне рівняння стану, його зазвичай називають просто рівнянням стану системи. Прикладом таких рівнянь стану є рівняння Менделєєва–Клапейрона для ідеального газу:

$$p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V},$$

де m , M — маса і молярна маса газу; R — універсальна газова стала, та рівняння Ван дер Ваальса для реального газу

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

де a , b — сталі Ван дер Ваальса.

Між калоричним і термічним рівняннями стану існує взаємозв'язок, який розглядатиметься в п. 1.7.

1.4. Термодинамічні процеси

Термодинамічна система називається *простою*, якщо має лише один зовнішній параметр a і, відповідно, існує одна узагальнена сила Λ . Тоді запишемо рівняння стану такої системи:

$$\Lambda = \Lambda(a, T), \quad (1.10)$$

де стан визначається параметрами a , T . Його можна зобразити графічно точкою на діаграмі Λ - a . Стан ідеального газу p_1 , V_1 умовно зображений на діаграмі p - V на рис. 1.1.

З часом термодинамічні параметри можуть змінюватися. Така зміна називається *процесом*. При цьому істотне значення має швидкість зміни параметрів, тобто швидкість процесів.

Розглянемо спочатку граничний випадок, коли параметри змінюються нескінченно повільно (нескінченно повільний процес). Тоді швидкість зміни параметрів da/dt прямує до нуля, отже, їх можна вважати сталими, а систему — рівноважною в кожний момент часу t . Такі процеси називають *рівноважними* (*квазістатичними*). Існування рівноважного стану в кожному мить дає можливість зобразити рівноважний процес графічно (рис. 1.2).

Реальні процеси можна наближено вважати рівноважними, якщо швидкість зміни параметрів da/dt значно менша за швидкість їх зміни $\Delta a/\tau$ під час релаксації, тобто за умови

$$\left| \frac{da}{dt} \right| \ll \frac{\Delta a}{\tau}. \quad (1.11)$$

Умова (1.11), як правило, виконується. Так, у газі $\tau < 10^{-5}$ с, тому швидкості реальних процесів її задовольняють і їх наближено можна вважати рівноважними.

Якщо умова (1.11) не виконується, процес *нерівноважний*, отже, в кожен момент часу t система нерівноважна і процес зобразити гра-

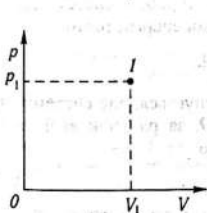


Рис. 1.1. Графічне зображення стану ідеального газу

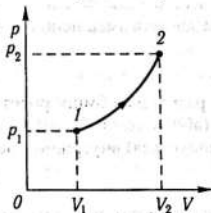


Рис. 1.2. Графічне зображення рівноважного процесу

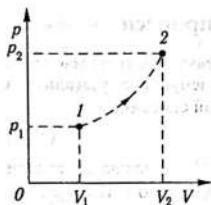


Рис. 1.3. Графічне (умовне) зображення нерівноважного процесу

фічно неможливо, оскільки не існує точних значень параметрів для всієї системи в кожен момент часу. Зокрема, в цьому випадку в різних частинах системи будуть різні значення температури, тиску тощо.

У зв'язку з цим нерівноважні процеси зображають умовно за допомогою штрихової лінії, яка означає, що точні проміжні стани не існують (рис. 1.3).

Оскільки рівноважні процеси нескінченно повільні, всі реальні процеси нерівноважні, з чого випливають важливі наслідки, які розглядатимуться в п. 1.6.

1.5. Перший закон термодинаміки

Основою термодинаміки є фундаментальні твердження, отримані узагальненням дослідних фактів. Ці твердження застосовні до всіх макроскопічних систем і мають назву *законів термодинаміки*. Таких законів три.

Перший закон термодинаміки — найдоступніший для розуміння, оскільки є законом збереження і перетворення енергії стосовно процесів з теплообміном.

Закон збереження енергії полягає в тому, що в замкненій системі енергія може змінювати форму (механічна енергія, електрична, магнітна і т. д.), але кількісно залишається сталою.

У п. 1.2. зазначалося, що внутрішня енергія термодинамічної системи може змінюватись або шляхом виконання роботи зі зміною зовнішніх параметрів, або шляхом теплообміну без зміни зовнішніх параметрів.

Перший процес (без теплообміну) називається *адиабатним*, тоді згідно з законом збереження енергії робота системи виконується завдяки зменшенню її внутрішньої енергії, тобто

$$(\Delta U)_{\text{ад}} = -A. \quad (1.12)$$

У разі теплообміну робота не виконується, але система отримує (або віддає) кількість теплоти Q , за рахунок якої зростає (зменшується) внутрішня енергія, отже

$$\Delta U = Q. \quad (1.13)$$

Таким чином, у загальному випадку слід записати

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.14)$$

Співвідношення (1.14) є інтегральною формою запису першого закону термодинаміки.

Переходячи до диференціальної форми запису першого закону термодинаміки, слід враховувати, що внутрішня енергія є функцією стану, інакше було б можливе створення вічного двигуна першого роду, який виконував би роботу без надходження енергії. Тому її нескінченно мала зміна є повним диференціалом ($\delta U = dU$), але кількість теплоти Q та робота A не є функціями стану, отже, їх нескінченно малі величини δQ , δA взагалі не є повними диференціалами (див. задачі 1.1, 1.3).

Враховуючи зроблені зауваження, перший закон термодинаміки в диференціальній формі слід записати так:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.15)$$

В окремих випадках δQ і δA можуть бути повними диференціалами. Зокрема, в ізохорному процесі $\delta A = pdV = 0$, тому $dU = dQ$. В адиабатному процесі $\delta Q = 0$, отже $dU = -dA$.

1.6. Другий закон термодинаміки. Ентропія

Другий закон термодинаміки для розуміння значно складніший за перший. Він також є результатом експериментальних фактів, отриманих у результаті досліджень, значною мірою стимульованих винайденням і удосконаленням парової машини.

Одним із важливих висновків, отриманих у підсумку таких досліджень, було встановлення того факту, що відібрану в нагрівника певну кількість теплоти повністю перетворити на механічну роботу неможливо принципово. Такий висновок є окремим випадком загальної властивості реальних термодинамічних процесів, яка полягає в їх *необоротності*, і є основою *другого закону* термодинаміки.

Процес називається *оборотним*, якщо його можна здійснити в певному (прямому) напрямі через деяку послідовність станів, а потім провести в зворотному через ті самі стани і в результаті, коли система повернеться в початковий стан, в оточуючих тілах (в середовищі) ніяких змін, які називаються *компенсацією*, не повинно відбутися.

Оборотними є рівноважні, тобто нескінченно повільні процеси, під час яких у кожен момент часу існують рівноважні стани, отже, є можливість провести зворотний нескінченно повільний процес через ті самі стани. Всі реальні процеси необоротні, тобто пов'язані з компенсацією.

Для прикладу розглянемо розширення ідеального газу у вакуумі. У такому разі газ не виконує роботи через відсутність опору

(якщо об'єм вакуумної посудини достатньо великий). Для того щоб повернути газ у початковий стан, його необхідно стиснути, виконавши певну роботу $A_{\text{зов}}$ за рахунок механічної енергії ΔW зовнішніх тіл. Проте під час стиснення газ нагрівається ($\Delta U = A_{\text{зов}}$), тому від нього слід відібрати кількість теплоти $Q = A_{\text{зов}}$ на користь середовища. Це зробити можливо, і після цього газ повернеться в початковий стан, однак стан середовища зміниться: воно нагріється, оскільки замість механічної енергії ΔW матиме еквівалентну кількість теплоти $Q = \Delta W$, а перетворити її повністю на механічну енергію неможливо.

Отже, розширення газу в пустоту відбувається з компенсацією і є необоротним процесом.

Для того щоб розширення газу було оборотним процесом, воно повинне відбуватися нескінченно повільно, тому має бути поршень, який рухається нескінченно повільно, отже, на нього повинні діяти зовнішні сили. Проте в цьому випадку газ виконуватиме роботу A проти зовнішніх сил за рахунок внутрішньої енергії (адіабатний процес), в результаті чого охолodиться, а оточуючі тіла збільшать власну механічну енергію на величину $\Delta W = A$, яку потім можна використати повністю для стиснення і нагрівання газу до його початкової температури.

Неможливість повного перетворення теплоти (в розумінні кількості теплоти, отриманої від нагрівника) на роботу, тобто неможливість позбавитися від компенсації, зумовлює необхідність холодильника в тепловій машині, яка відповідно повинна мати нагрівник, робоче тіло і холодильник. Кількість теплоти Q_1 , відібрану від нагрівника з температурою T_1 , робоче тіло завдяки розширенню перетворює частково на роботу A , а решту $Q_2 = Q_1 - A$ віддає холодильнику з температурою $T_2 < T_1$, після чого повертається до початкового стану. Тому теплова машина повинна працювати *циклами* (круговими процесами).

Коефіцієнт корисної дії циклу визначається за формулою

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (1.16)$$

Підвищення ККД було і залишається актуальним завданням під час конструювання теплових машин. Зрозуміло, що за заданого Q_1 для підвищення ККД слід використовувати цикл, якому відповідає максимальна робота A .

Можна показати (див. п. 2.3), що максимальна робота відповідає оборотному циклу, якщо процеси рівноважні, а зараз обмежимося лише якісним міркуванням.

Якщо газ розширюється нескінченно повільно, рухаючи поршень, тиск буде однаковим у всіх точках, але в реальному процесі, коли поршень рухається не нескінченно повільно, тиск під самим поршнем буде меншим, ніж в інших точках, отже, і робота газу буде меншою.

Таким чином, щоб ККД циклу був максимальним, цикл має бути рівноважним (оборотним). Це означає, що процес передавання кількості теплоти Q_1 від нагрівника до робочого тіла повинен відбуватися за однакової температури T_1 нагрівника і робочого тіла, інакше система нагрівник-робоче тіло буде нерівноважною. Інакше кажучи, процес має бути ізотермічним. Аналогічно передавання кількості теплоти Q_2 від робочого тіла до холодильника також має бути ізотермічним процесом за температури T_2 .

Після ізотермічного розширення за температури T_1 робоче тіло має охолотитися до температури холодильника T_2 так, щоб процес був рівноважним, отже, без теплового контакту з нагрівником і холодильником. Це можливе завдяки адіабатному розширенню.

Нарешті, після передавання кількості теплоти Q_2 холодильнику робоче тіло повинне оборотним шляхом повернутися до початкового стану з температурою T_1 . Це здійснюється адіабатним стисненням.

У підсумку отримуємо цикл із двох ізотерм і двох адіабат — *цикл Карно* (рис. 1.4).

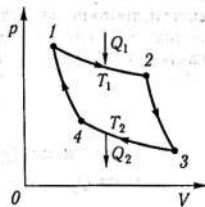


Рис. 1.4. Цикл Карно

Коефіцієнт корисної дії такого циклу знайшов С. Карно, сформулювавши в 1824 р. *теорему Карно*, яка містить два твердження:

1. ККД оборотного циклу Карно не залежить від робочого тіла, а визначається лише температурами нагрівника і холодильника:

$$\eta_{\text{об}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.17)$$

2. ККД необоротного циклу Карно менший за ККД оборотного циклу:

$$\eta_{\text{необ}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.18)$$

Доведення теореми Карно подано в дод. II.

На підставі виразів (1.17) і (1.18) можна записати

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.19)$$

де знак « \Rightarrow » стосується оборотного, а знак « $<$ » — необоротного циклу Карно.

З теореми Карно випливає математичне формулювання другого закону термодинаміки, але спочатку подамо його якісні формулювання.

Перше належить Р. Клаузіусу (1850 р.): процес, у результаті якого теплота довільно переходила б від тіл більш холодних до тіл більш нагрітих, неможливий (еквівалентно — теплота завжди сама собою переходить від тіл більш нагрітих до тіл менш нагрітих).

Друге, незалежне, формулювання належить У. Томсону (лорду Кельвіну) (1851 р.): неможливо побудувати періодично діючу машину, єдиним результатом якої було б виконання механічної роботи за рахунок охолодження теплового резервуара. Таку машину називають вічним двигуном другого роду (вічний двигун першого роду — це машина, яка виконує роботу без надання їй енергії, тобто порушує закон збереження енергії).

Знайдемо тепер математичний запис другого закону термодинаміки. З (1.22) випливає, що

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (1.20)$$

Якщо вважати, що Q_1 і Q_2 — кількості теплоти, отримані системою (тоді $Q_2 < 0$), співвідношення (1.23) набирає вигляду

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (1.21)$$

Величина Q/T , в якій Q — кількість теплоти, отриманої системою за температури T , називається *зведеною теплотою*. Отже, в циклі Карно сума зведених теплот не перевищує нуля. Узагальнюючи цей висновок, у разі довільного циклу можна записати

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (1.22)$$

де ΔQ_i — кількість теплоти, отриманої системою за температури T_i . В інтегральній формі співвідношення (1.22) має вигляд

$$\lim_{\Delta Q_i \rightarrow 0} \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.23)$$

У випадку оборотного процесу (циклу) маємо рівність Клаузіуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (1.24)$$

тоді підінтегральний вираз має бути повним диференціалом для деякої функції стану S , тобто

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.25)$$

Функція S була введена в термодинаміку Р. Клаузіусом і називається *ентропією* (гр. *έντροπή* — перетворення).

У випадку необоротного процесу з (1.26) отримаємо *нерівність Клаузіуса*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0, \quad (1.26)$$

тому

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.27)$$

Об'єднуючи (1.25) і (1.27), у загальному випадку слід записати

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.28)$$

Математичним записом другого закону термодинаміки в інтегральній формі є рівність–нерівність Клаузіуса (1.23)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

а в диференціальній формі — співвідношення (1.28)

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

У випадку замкненої системи $\delta Q = 0$, тоді

$$dS \geq 0. \quad (1.29)$$

Це означає, що реальні довільні процеси в замкненій системі відбуваються завжди зі зростанням ентропії (*закон зростання ентропії*), доки не встановиться рівноважний стан із максимальним значенням ентропії $S = S_{\max}$, в якому $dS = 0$.

Отже, теплота і робота нерівноцінні в тому розумінні, що робота може повністю переходити в теплоту, тобто в енергію хаотичного руху частинок, а теплоту на роботу повністю перетворити неможливо. Внаслідок цього довільні процеси в замкненій системі мають певну напрямленість, яка полягає в тому, що в кінцевому підсумку форми енергії, пов'язані з упорядкованим рухом або станом системи (механічна, електрична, магнітна і гра-

вітаційна енергії), перетворюються на внутрішню енергію, тобто знецінюються. Такі процеси називаються *дисипативними* (лат. *dissipatio* — розсіяння) і пов'язані з необоротністю.

З цього погляду зростання ентропії під час процесу є мірою його необоротності, а сама ентропія — це міра хаосу, невпорядкованості в системі.

Обчислення ентропії та її зміни впливають з (1.25):

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_0; \quad (1.30)$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.31)$$

З формул (1.30) і (1.31) випливає необхідність обчислення δQ .

Найпростіший спосіб обчислення кількості теплоти ґрунтується на використанні *теплоємності*. За визначенням теплоємністю називається величина

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1.32)$$

тобто теплоємність чисельно дорівнює кількості теплоти, потрібної для нагрівання системи (тіла) на один кельвін.

Теплоємність істотно залежить від маси тіла та від умов, за яких відбувається нагрівання. Найчастіше користуються питомою і молярною теплоємностями за сталого об'єму та сталого тиску. Ми користуватимемося переважно молярними теплоємностями

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}, \quad C_P = \frac{\delta Q_P}{dT}. \quad (1.33)$$

Тут δQ_V і δQ_P — кількості теплоти, потрібної для збільшення температури одного моля на dT .

На підставі (1.33) можна записати

$$\delta Q_V = C_V dT, \quad \delta Q_P = C_P dT. \quad (1.34)$$

Зауважимо, що теплоємності C_V і C_P , як правило, є функціями температури:

$$C_V = C_V(T), \quad C_P = C_P(T). \quad (1.35)$$

З урахуванням (1.32) замість (1.30) і (1.31) можна записати

$$S = \int \frac{C(T)dT}{T} + S_0; \quad (1.36)$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{C(T)dT}{T}. \quad (1.37)$$

На закінчення цього параграфа ще раз зауважимо, що основою другого закону термодинаміки є необоротність реальних процесів. Однак природу необоротності, отже, й глибинний зміст другого закону термодинаміки в рамках феноменологічної термодинаміки пояснити неможливо. Пояснення можливе за допомогою статистичної фізики (див. п. 5.3).

1.7. Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану

У п. 1.3. зазначалося, що між термічним і калоричним рівняннями стану існує зв'язок. Розглянемо його на прикладі простої системи, в якій внутрішня енергія залежить від об'єму і температури, тобто $U = U(V, T)$.

У такому випадку

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT, \quad (1.38)$$

тому перший закон термодинаміки можна записати у вигляді

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad (1.39)$$

На підставі (1.39) знайдемо теплоємності C_V і C_p :

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad (1.40)$$

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \\ &= C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Застосуємо (1.41) до одноатомного ідеального газу. На підставі дослідних даних було встановлено, що для нього термічне рівняння стану має вигляд $pV = RT$, а внутрішня енергія від об'єму не залежить (п. 3.3), тому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}. \quad (1.42)$$

Підставляючи (1.42) в (1.41), дістанемо співвідношення між C_p і C_V для ідеального газу, яке має назву *рівняння Майєра*

$$C_p - C_V = R. \quad (1.43)$$

З (1.40) випливає, що для визначення теплоємності C_V потрібно знати калоричне рівняння стану $U = U(V, T)$, а для визначення теплоємності C_p необхідно знати ще й термічне рівняння стану $p = p(V, T)$.

Водночас другий закон термодинаміки дає змогу встановити диференціальний зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану, внаслідок чого в багатьох випадках знання калоричного рівняння стану стає непотрібним.

Враховуючи, що для простої системи $\delta Q = dU + pdV$, а $dS = \delta Q/T$, дістанемо

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV). \quad (1.44)$$

Вважаючи, що $U = U(V, T)$, $S = S(V, T)$, можна записати

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT; \quad (1.45)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT. \quad (1.46)$$

Після підстановки (1.45) і (1.46) у (1.44) знайдемо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad (1.47)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]. \quad (1.48)$$

Якщо продиференціювати (1.47) по V , а (1.48) по T , дістанемо два рівняння з однаковими лівими частинами, тому можна прирівняти їх праві частини. В результаті отримаємо зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану, тобто між функціями p та U , у вигляді

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p. \quad (1.49)$$

Для прикладу застосуємо (1.49) до реального одноатомного газу, стан якого описується емпіричним рівнянням Ван дер Ваальса (термічне рівняння)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.50)$$

в якому a, b — сталі Ван дер Ваальса.

З (1.50) випливає, що

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (1.51)$$

тому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (1.52)$$

Після підстановки (1.51.) і (1.52) в (1.49) отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad (1.53)$$

після чого замість (1.45) можна записати

$$dU = \frac{a}{V^2} dV + C_V dT. \quad (1.54)$$

Інтегруючи рівняння (1.54) та враховуючи, що C_V слабо залежить від температури, дістанемо калоричне рівняння одноатомного реального газу

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0,$$

де U_0 — стала інтегрування.

1.8. Третій закон термодинаміки

Перший і другий закони відіграють основну роль у термодинаміці, однак не вирішують усіх її проблем, однією з яких, зокрема, є невизначеність констант інтегрування S_0 при обчисленні ентропії (формула (1.36)), у той час, як деякі величини залежать від її значення. Подібні проблеми розв'язуються за допомогою *третього закону термодинаміки*, який не випливає ні з першого, ні з другого законів.

У 1906 р. німецький фізико-хімік В. Нернст, спираючись на експериментальний матеріал, отриманий під час вивчення поведінки різних речовин за низьких температур, встановив, що за $T \rightarrow 0$ процеси відбуваються без зміни ентропії, тобто ентропія перестає бути функцією стану і прямує до деякої сталої величини. Отже,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = 0. \quad (1.55)$$

Це твердження називається *теоремою Нернста*. З неї випливає, що

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_1 = \lim_{T \rightarrow 0} S_2 = S_0.$$

У 1912 р. М. Планк звузив теорему Нернста, сформулювавши постулат про те, що за $T \rightarrow 0$ не лише зміна ентропії ΔS , а й сама ентропія S прямує до нуля, тобто

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (1.56)$$

Постулат М. Планка обґрунтовується за допомогою квантової теорії (п. 5.4) і називається *третьім законом термодинаміки*.

З формул (1.36) та (1.56) випливає, що константа інтегрування $S_0 = 0$, отже,

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{C(T)dT}{T}. \quad (1.57)$$

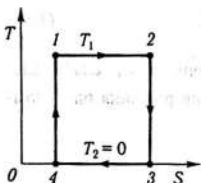


Рис. 1.5. До питання про недосяжність абсолютного нуля

Із третього закону термодинаміки випливає низка важливих наслідків, одним з яких є висновок про недосяжність абсолютного нуля, який також називають третім законом.

Для обґрунтування висновку про недосяжність абсолютного нуля розглянемо оборотний цикл Карно з температурою нагрівника $T_1 \neq 0$ і температурою холодильника $T_2 = 0$, зображений на діаграмі T - S (рис. 1.5).

Згідно з другим законом термодинаміки (див. (1.24), (1.25))

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0. \quad (1.58)$$

Процес 1-2 ізотермічний, тому

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_1}{T_1}, \quad (1.59)$$

де Q_1 — кількість теплоти, отриманої системою при ізотермічному процесі 1-2.

Процеси 2-3 і 4-1 адіабатні ($\delta Q = 0$), вони відбуваються без зміни ентропії, отже,

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0.$$

Нарешті, процес 3-4 відбувається за $T = 0$, тому згідно з третім законом термодинаміки $\Delta S_{34} = 0$.

Враховуючи значення доданків у (1.58), матимемо суперечливе рівняння

$$\frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

Оскільки $Q_1 \neq 0$, це свідчить про те, що температура холодильника не може дорівнювати нулю, тобто абсолютний нуль недосяжний.

Ще один висновок, який випливає з третього закону термодинаміки, полягає в тому, що за $T \rightarrow 0$ теплоємність системи $C(T)$ також прямує до нуля. Дійсно, згідно з (1.57)

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \int \frac{C(T)dT}{T} = 0.$$

Для того щоб інтеграл за $T \rightarrow 0$ не був розбіжним, слід вважати, що

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0. \quad (1.60)$$

Задачі до розділу I

1.1. Показати, що в загальному випадку елементарна робота $\delta A = pdV$ не є повним диференціалом.

Розв'язання. Диференціал довільної функції двох змінних $df = adx + bdy$ повний, якщо виконується умова

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y.$$

Стан простої системи описується об'ємом V і температурою T , тому якби елементарна робота була повним диференціалом, вона мала б вигляд $dA = pdV + adT$, де a — деяка функція. Оскільки доданок adT відсутній, тобто $a = 0$, повинна виконуватися умова

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_T = 0,$$

з якої випливає, що $p \neq p(T)$. Це суперечить другому постулату термодинаміки, згідно з яким $p = p(V, T)$. Отже, в загальному випадку δA не є повним диференціалом.

1.2. Знайти роботу одного моля ідеального газу в разі ізотермічного процесу.

Розв'язання. Робота газу обчислюється за формулою

$$A = \int_1^2 pdV.$$

У випадку одного моля ідеального газу $p = RT/V$, тому за умови $T = \text{const}$ матимемо

$$A = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV = \int_1^2 \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

1.3. Показати, що елементарна кількість теплоти δQ не є повним диференціалом.

Розв'язання. В диференціальній формі перший закон термодинаміки має вигляд $\delta Q = dU + \delta A$. Оскільки δA не є повним диференціалом (див. задачу 1.1), то й δQ — неповний диференціал.

Для того щоб переконатися в цьому безпосередньо, врахуємо, що $\delta A = pdV$, а

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

тому

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

Якби δQ було повним диференціалом, виконувалася б умова

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \right\}_V,$$

тобто

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0,$$

що суперечить другому закону термодинаміки (див. задачу 1.1).

1.4. Знайти рівняння адіабати для ідеального газу.

Розв'язання. У разі адіабатного процесу $\delta Q = 0$, тому перший закон термодинаміки має вигляд $dU = -pdV$. Для ідеального газу $dU = C_V dT$, тому маємо рівняння

$$C_V dT + pdV = 0. \quad (1)$$

Оскільки $p = RT/V$, рівняння (1) набуває вигляду

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0. \quad (2)$$

Використовуючи рівняння Майєра, $C_p - C_V = R$, замість (2) можна записати

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0, \quad (3)$$

де $\gamma = C_p/C_V$ і називається *показником адіабати*.

Інтегруючи (3), знаходимо

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{const},$$

тобто

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (4)$$

Рівняння (4) є *рівнянням адіабати* на діаграмі T - V , а для двох точок адіабати виконується співвідношення

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}. \quad (5)$$

Після підстановки в (4) значення $T = pV/R$ знайдемо *рівняння адіабати* на діаграмі p - V :

$$pV^\gamma = \text{const}.$$

1.5. 1 кг повітря здійснює цикл Карно (див. рис. 1.4) з температурами ізо-
терм $T_1 = 600$ К, $T_2 = 300$ К та з параметрами $p_1 = 20$ атм, $p_3 = 1,2$ атм.
Розрахувати цикл.

Розв'язання. Розрахування циклу полягає у визначенні параметрів V, p, T
для точок 1, 2, 3, 4 (див. рис. 1.4), ККД циклу η , кількостей теплоти Q_1 і Q_2
та роботи A .

Об'єми V_1 і V_3 знаходимо за допомогою рівняння Менделєєва-
Клапейрона, враховуючи, що молярна маса повітря $M = 0,029$ кг/(моль \cdot К):

$$V_1 = \frac{m RT_1}{M p_1} = \frac{1}{0,029} \frac{8,31 \cdot 600}{2 \cdot 10^6} = 0,086 \text{ м}^3;$$

$$V_3 = \frac{m RT_2}{M p_3} = \frac{1}{0,029} \frac{8,31 \cdot 300}{1,2 \cdot 10^5} = 0,72 \text{ м}^3.$$

Об'єм V_2 знайдемо за допомогою формули (5) задачі 1.4:

$$V_2 = V_3 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Для повітря $C_V = (5/2)R$, $C_p = (7/2)R$, тому $C_p/C_V = 7/5$. Тоді

$$V_2 = 0,72 \left(\frac{300}{600} \right)^{2,5} = 0,13 \text{ м}^3.$$

Тиск p_2 визначимо з рівняння ізотерми $p_1 V_1 = p_2 V_2$, тобто

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{2 \cdot 10^6 \cdot 0,086}{0,13} = 13,23 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Об'єм V_4 дорівнює

$$V_4 = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 0,86 \left(\frac{600}{300} \right)^{2,5} = 0,49 \text{ м}^3.$$

Тиск p_4 визначимо за формулою

$$p_4 = \frac{m RT_2}{M V_4} = \frac{1}{0,029} \frac{8,31 \cdot 300}{0,49} = 1,74 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Коефіцієнт корисної дії

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1 = 0,5.$$

Кількість теплоти Q_1 дорівнює роботі газу за ізоермічного розширення:

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{0,029} \cdot 8,31 \cdot 600 \ln \frac{0,13}{0,086} = 7,1 \cdot 10^4 \text{ Дж.}$$

Кількість теплоти Q_2 визначимо за співвідношенням

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2},$$

тобто

$$Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1} = 7,1 \cdot 10^4 \cdot \frac{300}{600} = 3,55 \cdot 10^4 \text{ Дж.}$$

Робота циклу

$$A = Q_1 - Q_2 = 7,1 \cdot 10^4 - 3,55 \cdot 10^4 = 3,5 \cdot 10^4 \text{ Дж.}$$

1.6. Знайти роботу ідеального газу у разі адиабатичного процесу.

Розв'язання. За адиабатичного процесу $\delta Q = 0$, тому згідно з першим законом термодинаміки $\delta A = -dU$. Для ідеального газу $dU = C_V dT$, отже, $\delta A = -C_V dT$ і

$$A = C_V (T_1 - T_2).$$

Враховуючи, що $R = C_p - C_V = C_V (\gamma - 1)$ та формулу (5) задачі 1.4, можна записати

$$A = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right).$$

1.7. Обчислити ентропію ідеального газу.

Розв'язання. На підставі другого закону термодинаміки (див. (1.25))

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_0 = \int \frac{dU + p dV}{T} + S_0.$$

Для ідеального газу $dU = C_V dT$, $p = RT/V$, тому

$$S = C_V \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} + S_0 = C_V \ln T + R \ln V + S_0.$$

Враховуючи третій закон термодинаміки ($S_0 = 0$), дістанемо енергію одного моля ідеального газу:

$$S = C_V \ln T + R \ln V.$$

1.8. Довести зростання ентропії під час змішування гарячої води масою m та температурою T_1 з такою самою масою холодної води з температурою T_2 .

Розв'язання. З рівняння теплового балансу ($T_1 > T_2$)

$$cm(T_1 - T_0) = cm(T_0 - T_2),$$

де c — питома теплосміність води, дістанемо температуру суміші

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2).$$

Ентропія — це адитивна величина, тому

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{\delta Q}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{\delta Q}{T}.$$

Записавши δQ як $\delta Q = cmdT$, знаходимо

$$\Delta S = cm \ln \frac{T_0}{T_1} + cm \ln \frac{T_0}{T_2} = cm \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = cm \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

Оскільки $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1T_2$, то

$$\ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} > 0,$$

отже, $\Delta S > 0$.

1.9. Знайти зв'язок між ізобарним коефіцієнтом теплового розширення

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

ізотермічним коефіцієнтом стиснення

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

та термічним коефіцієнтом тиску

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Розв'язання. Вважаючи, що $V = V(T, p)$, можна записати

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

Для ізохорного процесу $dV = 0$, тому

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT_V + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp_V = 0,$$

отже,

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

Це співвідношення можна записати у вигляді

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V p,$$

тобто

$$\alpha = \beta \gamma.$$

1.10. Обчислити ентропію газу Ван дер Ваальса.

Розв'язання. На підставі першого і другого законів термодинаміки можна записати

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dU + pdV}{T} = \int \frac{C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV}{T}.$$

Використовуючи зв'язок між термічними і калоричним рівняннями стану (1.49), матимемо

$$S = \int \frac{C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV}{T}.$$

З рівняння Ван дер Ваальса випливає, що

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

тому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b},$$

отже,

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V-b}.$$

Оскільки C_V слабо залежить від температури, ентропію одного моля газу Ван дер Ваальса знаходимо у вигляді

$$S = C_V \ln T + R \ln(V-b) + S_0.$$

1.11. Знайти різницю $C_p - C_V$ для газу Ван дер Ваальса.

Розв'язання. Зв'язок між C_p і C_V , згідно з (1.41) і (1.49), у загальному випадку має вигляд

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

У задачі 1.9 показано, що

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T},$$

тому

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Для газу Ван дер Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

тому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

Отже,

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}.$$

Обмежуючись лінійними відносно a і b доданками, матимемо

$$C_p - C_V = R \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right).$$

1.12. Обчислити роботу випаровування 1 моля води за температури 100°C та нормального атмосферного тиску, якщо питомі об'єми води і пари дорівнюють $1\text{см}^3/\text{г}$ і $1674\text{см}^3/\text{г}$.

Розв'язання. Випаровування відбувається ізобарно, тому $A = p(V_2 - V_1)$. Позначимо питомі об'єми води та пари як V_{01} і V_{02} , тоді $V_1 = mV_{01}$, $V_2 = mV_{02}$, отже, $A = mp(V_{02} - V_{01})$. Оскільки $V_{02} \gg V_{01}$, запишемо

$$A = mpV_{02}.$$

За умови $m = 0,018\text{ кг}$, $p = 10^5\text{ Па}$ матимемо

$$A = 0,018 \cdot 10^5 \cdot 1674 \cdot 10^{-3} = 3000\text{ Дж}.$$

1.13. Яка частка кількості теплоти, витраченої на утворення водяної пари за температури 100°C та нормального атмосферного тиску, припадає на виконання роботи?

Розв'язання. Для випаровування маси m води потрібна кількість теплоти $Q = m\lambda$, де λ — питома теплота пароутворення. При цьому виконується робота (див. задачу 1.12) $A = mpV_{02}$, тому

$$\frac{A}{Q} = \frac{pV_{02}}{\lambda} = \frac{10^5 \cdot 1,674}{2,26 \cdot 10^6} = 0,074.$$

1.14. Знайти роботу реального газу під час його ізотермічного розширення.

Розв'язання. Для реального газу (газу Ван дер Ваальса)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

тому робота 1 моля газу дорівнює

$$A = \int_1^2 p dV = RT \int_1^2 \frac{dV}{V-b} - a \int_1^2 \frac{dV}{V^2} = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

1.15. Довести, що $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$.

Розв'язання. Запишемо теплоємність $C(T)$ у вигляді степеневого ряду

$C(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + \dots$. Тоді

$$S = \int_0^T \frac{C(T) dT}{T} = C_0 \ln T \Big|_0^T + C_1 T + \frac{1}{2} C_2 T^2 + \dots$$

Неважко переконатись, що для забезпечення умови $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ слід покласти

$C_0 = 0$, тоді $C(T) = C_1 T + C_2 T^2 + \dots$, отже, $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$.

2.1. Термодинамічні функції. Рівняння Гіббса–Гельмгольца

Під час розв'язування конкретних задач закони термодинаміки використовуються за допомогою двох методів – методу кругових процесів (циклів) і методу термодинамічних функцій, які називають ще термодинамічними потенціалами, або характеристичними функціями.

Метод циклів полягає в тому, що для визначення закономірності певного явища досліджується відповідним чином підібраний цикл, до якого застосовуються закони термодинаміки. Прикладом є застосування циклу Карно для знаходження коефіцієнта корисної дії теплової машини. Інший приклад використання методу циклів розглянуто в задачі 2.1.

Метод циклів широко використовувався на ранньому періоді розвитку термодинаміки (С. Карно, Р. Клаузіус, В. Нернст), однак застосування цього методу часто ускладнюється труднощами, пов'язаними з необхідністю підібрати (придумати) потрібний круговий процес.

У сучасній термодинаміці в більшості випадків використовують ефективніший аналітичний метод – *метод термодинамічних функцій* (потенціалів). Термодинамічні потенціали можна вважати аналогами електромагнітних потенціалів в електродинаміці (звідси і назва), оскільки в обох випадках макроскопічні величини, які характеризують стан системи, обчислюються за допомогою відповідних потенціалів.

Термодинамічні функції були введені в термодинаміці Дж. Гіббсом. Вони мають такі властивості:

1. Термодинамічні функції є функціями стану, тому їх нескінченно малі зміни є повними диференціалами.
2. Вони є адитивними величинами.
3. Знання довільної термодинамічної функції дає можливість визначити вигляд термічного та калоричного рівнянь стану і знайти термодинамічні параметри системи.
4. За рівноваги систем термодинамічні функції (кожна за певних умов) мають екстремальні значення.

Існують різні термодинамічні функції, однак Дж. Гіббс виділив чотири найважливіші: 1) внутрішню енергію U ; 2) вільну енергію F ; 3) ентальпію (теплову функцію) H ; 4) термодинамічний потенціал Гіббса Φ . Розглянемо їх по чергово, задля спрощення вважаючи систему простою, стан якої визначається об'ємом V , тиском p і температурою T , а процеси – оборотними.

Перший закон термодинаміки в цьому випадку має вигляд

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - pdV, \quad (2.1)$$

а другий –

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.2)$$

тобто $\delta Q = TdS$. Підставивши це значення δQ в (2.1), знаходимо основне рівняння термодинаміки

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.3)$$

Як зазначалося вище, внутрішня енергія є адитивною функцією стану, dU – повний диференціал, а з (2.3) впливає термічне рівняння стану

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (2.4)$$

та температура

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad (2.5)$$

тому внутрішня енергія – це термодинамічна функція (її екстремальні властивості подано в п. 2.3).

У рівнянні (2.3) в правій частині фігурують повні диференціали dS і dV , а множниками біля них є термодинамічні параметри T і p . Тому S і V є природними (зручними) змінними для внутрішньої енергії. Її, звичайно, можна розглядати як функцію інших незалежних змінних, наприклад T і V , але тоді

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

і коефіцієнт біля dT $(\partial U / \partial T)_V$ має складніший зміст.

Віднімемо тепер від (2.3) диференціал $d(TS) = TdS + SdT$. В результаті матимемо

$$d(U - TS) = -SdT - pdV \quad (2.6)$$

або

$$dF = -SdT - pdV. \quad (2.7)$$

Функція

$$F = U - TS \quad (2.8)$$

називається *вільною енергією*, а з (2.7) випливає, що

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad (2.9)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (2.10)$$

З формули (2.7) випливає також, що природними змінними для енергії є температура T і об'єм V :

$$F = F(T, V). \quad (2.11)$$

У разі ізотермічного процесу $dT = 0$, тоді на підставі (2.7) маємо

$$\delta A_T = p dV = -dF, \quad (2.12)$$

тобто робота системи виконується завдяки зменшенню її вільної енергії. З цієї обставиною пов'язана назва вільної енергії.

Третю термодинамічну функцію знайдемо, додавши до (2.3) диференціал $d(pV) = p dV + V dp$:

$$d(U + pV) = T dS + V dp. \quad (2.13)$$

Функція

$$H = U + pV \quad (2.14)$$

називається *ентальпією*, або *тепловою функцією*. Отже,

$$dH = T dS + V dp \quad (2.15)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \quad (2.16)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (2.17)$$

Природними змінними для ентальпії є ентропія та тиск, тобто

$$H = H(S, p). \quad (2.18)$$

З (2.15) випливає, що для ізобарного процесу, коли $dp = 0$,

$$\delta Q_p = T dS = dH. \quad (2.19)$$

Отже, ентальпія зростає за рахунок кількості теплоти, отриманої системою. З цього походить і назва ентальпії.

Якщо до (2.6) додамо $d(pV) = pdV + Vdp$, дістанемо четверту термодинамічну функцію

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp \quad (2.20)$$

або

$$d\Phi = -SdT + Vdp. \quad (2.21)$$

Функція

$$\Phi = U - TS + pV = F + pV \quad (2.22)$$

має назву *термодинамічного потенціалу Гіббса*, а на підставі (2.21) можна записати

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p; \quad (2.23)$$

$$V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (2.24)$$

Крім того, з (2.11) випливає, що

$$\Phi = \Phi(T, p). \quad (2.25)$$

Крім цих чотирьох існують інші термодинамічні функції. Зокрема, термодинамічною функцією є ентропія S . На підставі (2.3) можна записати

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \quad (2.26)$$

Таким чином $S = S(U, V)$, причому

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V; \quad (2.27)$$

$$p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U. \quad (2.28)$$

Легко переконатися, що об'єм V також можна розглядати як термодинамічну функцію, оскільки

$$dV = -\frac{1}{p}dU + \frac{T}{p}dS,$$

отже,

$$\frac{1}{p} = \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U.$$

Враховуючи, що dU , dF , dH і $d\Phi$ – повні диференціали, на підставі (2.3), (2.7), (2.15), (2.21) можна записати чотири диференціальні рівняння

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (2.29a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (2.29б)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (2.29в)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.29г)$$

отримані Дж. Максвеллом у 1883 р., які називаються *основними диференціальними рівняннями термодинаміки*.

Якщо система не проста і крім об'єму є інші зовнішні параметри, елементарна робота має вигляд

$$\delta A = pdV + \delta A_n, \quad (2.30)$$

де δA_n – робота, пов'язана зі зміною інших зовнішніх параметрів, яку називають *роботою немеханічних сил*, наприклад сил хімічної взаємодії.

Тоді основне рівняння термодинаміки (2.3) набуває вигляду

$$dU = TdS - pdV - \delta A_n, \quad (2.31)$$

а замість (2.7), (2.15), (2.21) матимемо

$$dF = -SdT - pdV - \delta A_n, \quad (2.32)$$

$$dH = TdS + Vdp - \delta A_n, \quad (2.33)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \delta A_n. \quad (2.34)$$

У цьому випадку для ізотермічно-ізобарного процесу ($dT = dp = 0$)

$$\delta A_n = -d\Phi, \quad (2.35)$$

тобто робота немеханічних сил виконується системою за рахунок зменшення термодинамічного потенціалу Гіббса.

Між термодинамічними функціями існують взаємозв'язки, які виявляються корисними під час розв'язування конкретних задач. Так, на підставі (2.8) і (2.9) можна записати

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (2.36)$$

На підставі (2.36) можна записати рівняння

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V, \quad (2.36a)$$

інтегруючи яке, знаходимо

$$F = - \int \frac{U}{T^2} dT + C(V), \quad (2.36b)$$

де $C(V)$ – деяка довільна величина, залежна від V .

На підставі (2.14), (2.22) і (2.23) дістанемо

$$\Phi = H + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p. \quad (2.37)$$

Рівняння (2.36) і (2.37) називаються рівняннями Гіббса–Гельмгольца. Застосування рівнянь Гіббса–Гельмгольца до конкретних задач подано в розд. 3.

Застосовуючи теорему Нернста, можна показати (задача 2.13), що $C(V) = 0$, тому

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT. \quad (2.38)$$

Так само на підставі (2.37) можна показати, що

$$\Phi = -T \int \frac{H}{T^2} dT. \quad (2.39)$$

2.2. Системи зі змінним числом частинок.

Хімічний потенціал

Разом із термодинамічними функціями важливою величиною в термодинаміці є хімічний потенціал, який використовується і в інших розділах фізики – в статистичній фізиці, у фізиці напівпровідників тощо.

Розглядаючи поняття хімічного потенціалу, для зручності викладу користуватимемося числом частинок системи N .

Розглянемо просту систему, яка складається з N частинок одного сорту (узагальнення на випадок частинок різного сорту має тривіальний характер), і припустимо, що це число змінне, тобто система може обмінюватися частинками з середовищем. Тоді внутрішня енергія системи U буде функцією об'єму V , ентропії S та числа частинок N , отже,

$$dU = dU(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN. \quad (2.40)$$

Відповідно до (2.4) і (2.5)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p,$$

тому, ввівши позначення

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}, \quad (2.41)$$

дістанемо

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (2.42)$$

Функція μ називається *хімічним потенціалом*. Із (2.41) випливає, що хімічний потенціал дорівнює зміні внутрішньої енергії системи у разі зміни числа її частинок на одиницю за умови незмінної ентропії та об'єму.

За допомогою (2.42) легко знаходимо (див. п. 2) співвідношення

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}, \quad (2.43)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p}, \quad (2.44)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,p}. \quad (2.45)$$

Отже, хімічний потенціал можна отримати диференціюванням довільної термодинамічної функції по числу частинок, але за умови незмінності різних параметрів.

Якщо система складається з частинок різного сорту, тоді

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (2.46)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j}, \quad (j \neq i) \quad (2.47)$$

— хімічний потенціал частинок i -го сорту.

Термодинамічні функції адитивні, тому довільна термодинамічна функція дорівнює добутку числа частинок на термодинамічну функцію, віднесenu до однієї частинки. Враховуючи також, що ентропія S і об'єм V — адитивні величини, а тиск p і температура T — не адитивні, можна записати

$$U(S, V, N) = NU_0\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (2.48)$$

$$F(T, V, N) = NF_0\left(T, \frac{V}{N}\right), \quad (2.49)$$

$$H(S, p, N) = NH_0\left(\frac{S}{N}, p\right), \quad (2.50)$$

$$\Phi(T, p, N) = N\Phi_0(T, p), \quad (2.51)$$

де U_0, F_0, H_0, Φ_0 – термодинамічні функції віднесені до однієї частинки. З (2.45) і (2.51) випливає, що

$$\mu = \mu(T, p) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T, p} = \Phi_0(T, p) = \frac{\Phi(T, p)}{N}, \quad (2.52)$$

тобто хімічний потенціал збігається з термодинамічним потенціалом Гіббса, віднесеним до однієї частинки.

У разі систем зі змінним числом частинок часто використовують також термодинамічну функцію

$$G = U - TS - \mu N, \quad (2.53)$$

яка називається *великим термодинамічним потенціалом Гіббса*.

Враховуючи, що $U - TS = F$, а $\mu N = \Phi = U - TS + pV$ (див. (2.22)

і (2.52)), можна записати також

$$G = -pV. \quad (2.54)$$

На підставі (2.53) і (2.43) матимемо

$$dG = dF - d(\mu N) = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (2.55)$$

тобто

$$G = G(T, V, \mu).$$

З (2.55) випливає, що

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial G}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (2.56)$$

Великий термодинамічний потенціал Гіббса відіграє важливу роль під час вивчення систем зі змінним числом частинок у рамках статистичної фізики (п. 7.2).

2.3. Загальні умови термодинамічної рівноваги

Згідно з першим постулатом термодинаміки, замкнена система з часом завжди переходить до рівноважного стану, але дослідні дані свідчать, що і незамкнена система за певних зовнішніх умов може перебувати в рівноважному стані. У зв'язку з цим розглянемо питання про умови термодинамічної рівноваги незамкнених систем за різних зовнішніх чинників.

У загальному випадку другий закон термодинаміки має вигляд

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.57)$$

де знак « \Rightarrow » стосується оборотних, а знак « $>$ » – необоротних процесів (див. (1.28)), тому $\delta Q \leq TdS$. Підставляючи значення δQ в перший закон термодинаміки для простої системи

$$dU = \delta Q - pdV,$$

дістанемо основну термодинамічну рівність-нерівність

$$dU \leq TdS - pdV, \quad (2.58)$$

за допомогою якої замість (2.7), (2.15) і (2.21) отримаємо співвідношення

$$dF \leq -SdT - pdV; \quad (2.59)$$

$$dH \leq -TdS + Vdp; \quad (2.60)$$

$$d\Phi \leq -SdT + Vdp. \quad (2.61)$$

Із (2.58) – (2.61) випливає низка важливих висновків, які стосуються загальних умов рівноваги незамкнених систем та інших питань.

Запишемо (2.58) у вигляді

$$pdV = \delta A \leq TdS - dU. \quad (2.62)$$

Із (2.62) випливає, що *максимальна робота* виконується системою у разі оборотного процесу

$$\delta A_{\max} = TdS - dU. \quad (2.63)$$

Цей висновок на підставі якісного обґрунтування ми використували в п. 1.6.

Стосовно умов термодинамічної рівноваги розглянемо кілька конкретних випадків.

1. Система замкнена. Тоді згідно з першим постулатом і другим законом в системі можливі процеси зі зростанням ентропії, в результаті яких встановлюється стан термодинамічної рівноваги, в якому $S = S_{\max}$. Умовою максимуму ентропії S є рівність нулю першої похідної

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_0 = 0, \quad (2.64)$$

де x – деякий параметр системи, а індекс «0» показує, що похідна обчислюється для значення $S = S_{\max}$, і негативний знак другої похідної

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 < 0. \quad (2.65)$$

Похідні (2.64) та (2.65) визначають першу і другу варіації ентропії

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_0 \delta x, \quad \delta^2 S = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_0 (\delta x)^2,$$

тому необхідні і достатні умови рівноваги замкненої системи запишемо так:

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0. \quad (2.66)$$

2. Система незамкнена, ізотермічно-ізохорна. В цьому випадку $dT = 0$, $dV = 0$ і співвідношення (2.59) набуває вигляду

$$dF \leq 0, \quad (2.67)$$

з якого випливає, що в системі можливі процеси зі зменшенням вільної енергії. В рівноважному стані $F = F_{\min}$, тому умови рівноваги мають вигляд

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0. \quad (2.68)$$

3. Система незамкнена, ізотермічно-ізобарна ($dT = 0$, $dp = 0$). Тоді на підставі (2.61) дістанемо

$$d\Phi \leq 0, \quad (2.69)$$

отже, в рівноважному стані $\Phi = \Phi_{\min}$, а умови рівноваги записують

$$\delta\Phi = 0, \quad \delta^2\Phi > 0. \quad (2.70)$$

4. Система незамкнена, ізоентропійно-ізобарна ($dS = 0$, $dp = 0$). У цьому випадку згідно з (2.60)

$$dH \leq 0, \quad (2.71)$$

тому в рівноважному стані $H = H_{\min}$, а умови рівноваги мають вигляд

$$\delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0. \quad (2.72)$$

5. Система незамкнена, ізоентропійно-ізохорна. Тоді на підставі (2.58)

$$dU \leq 0, \quad (2.73)$$

отже, в рівноважному стані $U = U_{\min}$, а умови рівноваги записують так:

$$\delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0. \quad (2.74)$$

2.4. Рівновага фаз і фазові переходи.

Рівняння Клапейрона–Клаузіуса

Термодинамічна система може бути однорідною і неоднорідною, яка складається з кількох однорідних частин, відокремлених одна від одної видимими поверхнями поділу. З цього погляду всі термодинамічні системи поділяють на два класи – гомогенні і гетерогенні.

Гомогенною називається однорідна система, в якій фізичні властивості її речовини однакові в усіх точках. Прикладами таких систем є газ або суміш газів, рідини, розчини тощо.

Гетерогенною є система, яка складається з кількох гомогенних частин, на межі яких фізичні властивості змінюються стрибкоподібно. Гетерогенні системи називаються ще двофазними, трифазними і т. д.

Фазою називається однорідна (гомогенна) частина системи, відокремлена від інших частин чіткою поверхнею поділу. Різними фазами системи є різні агрегатні стани речовини (газ, рідина, тверде тіло), різні кристалічні модифікації твердого тіла, різні магнітні та електричні стани речовини (пара- і ферромагнетики, провідники і надпровідники) тощо.

Важливе значення має також поняття компонента. *Компонент* – це частина (тобто речовина) системи, вміст якої не залежить від вмісту інших частин (речовин). Наприклад, повітря – це однофазна система, але має кілька компонентів – кисень, азот, вуглекислий газ і т. д. Якщо з повітря видалити кисень, це не вплине на вміст азоту, і навпаки. Система вода – лід двофазна, але однокомпонентна (компонент H_2O). У цьому випадку якщо видалити, наприклад, кисень, автоматично видалиться і водень.

Для визначення умов рівноваги гетерогенної системи спочатку розглянемо однокомпонентну двофазну систему, яку вважатимемо замкненою. Загальні умови її рівноваги мають вигляд (див. п. 2.3)

$$\delta S = 0, \delta^2 S < 0.$$

Позначимо ентропії двох фаз як S_1 і S_2 , тоді на підставі їх адитивності можна записати

$$\delta S = \delta(S_1 + S_2) = \delta S_1 + \delta S_2 = 0. \quad (2.75)$$

Фази можуть обмінюватися частинками, тому застосуємо до них основне рівняння термодинаміки (2.42), на підставі якого дістанемо

$$\delta S_1 = \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{P_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{\mu_1}{T_1} \delta N_1,$$

$$\delta S_2 = \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 + \frac{\mu_2}{T_2} \delta N_2,$$

отже, (2.75) набирає вигляду

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} \delta U_1 + \frac{1}{T_2} \delta U_2 + \frac{p_1}{T_1} \delta V_1 + \frac{p_2}{T_2} \delta V_2 + \\ + \frac{\mu_1}{T_1} \delta N_1 + \frac{\mu_2}{T_2} \delta N_2 = 0. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Внутрішня енергія $U = U_1 + U_2$, об'єм $V = V_1 + V_2$ та число частинок $N = N_1 + N_2$ замкненої системи є сталі величини, тому

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad \delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0, \quad \delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0,$$

або

$$\delta U_2 = -\delta U_1, \quad \delta V_2 = -\delta V_1, \quad \delta N_2 = -\delta N_1. \quad (2.77)$$

З урахуванням (2.77) рівняння (2.76) можна записати так:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 = 0. \quad (2.78)$$

Варіації $\delta U_1, \delta V_1, \delta N_1$ відмінні від нуля, тому нулю дорівнюють усі три вирази в дужках перед ними, отже,

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (2.79)$$

Таким чином, умови рівноваги двофазної однокомпонентної системи полягають в однаковості температур і тисків фаз та в однаковості хімічних потенціалів компонента в обох фазах.

Умови рівноваги (2.79) мають простий фізичний зміст. Рівність температур означає термічну (теплову) рівновагу, рівність тисків – механічну рівновагу, а рівність хімічних потенціалів – дифузну (динамічну) рівновагу.

З рівності хімічних потенціалів

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (2.80)$$

випливає залежність

$$p = p(T) \quad (2.81)$$

між тиском і температурою, за яких дві фази перебувають у рівновазі.

Крива, яка відповідає залежності (2.81) на діаграмі p - T , називається *кривою рівноваги фаз*. Вона схематично зображена на рис. 2.1.

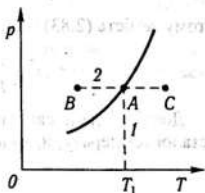


Рис. 2.1. Крива рівноваги фаз

Дві фази рівноважні лише за тих значень температури і тиску, які відповідають точкам кривої. Всі інші значення T і p відповідають рівноважному стану системи або у вигляді фази 1 або у вигляді фази 2. Прикладом є система рідина – насичена пара. У цьому випадку фаза 1 – це насичена пара, фаза 2 – рідина, а функція $p(T)$ визначає температурну залежність тиску насиченої пари.

У стані B система однофазна (рідина). За ізобарного зростання температури (процес BC) в точці A виникає фаза 1 (насичена пара) і за сталої температури T_1 відбувається перехід речовини з фазового стану 2 у фазовий стан 1 (рідина переходить у насичену пару), який називається *фазовим переходом*, після чого система знову стає однофазною (насичена пара).

Рівняння, з якого визначається функція $p(T)$, можна знайти за допомогою умови (2.80). На її підставі можна записати

$$d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p),$$

тому

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T dp. \quad (2.82)$$

Із (2.82) випливає рівняння

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T}. \quad (2.83)$$

Згідно з (2.52) та (2.23) і (2.24)

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Phi}{N}\right)_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{N},$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\Phi}{N}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N},$$

тому замість (2.83) можна записати рівняння

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} = \frac{-\Delta S}{V_1 - V_2}. \quad (2.84)$$

Дослідні дані свідчать, що фазовий перехід відбувається за сталої температури, тоді

$$\Delta S = Q/T$$

$$i \quad \frac{dp}{dT} = \frac{-Q}{T(V_1 - V_2)}, \quad (2.85)$$

де Q – кількість теплоти, отриманої системою під час фазового переходу деякої маси речовини m з фази 1 у фазу 2; V_1 і V_2 – об'єми маси m у фазових станах 1 і 2.

Однак частіше користуються кількістю теплоти $\lambda = -Q$, виділеної під час фазового переходу, яка називається *теплотою переходу*. Її звичай відносять або до одиниці маси (питома теплота переходу), або до одного моля (молярна теплота переходу). Тоді рівняння (2.85) набуває остаточного вигляду

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_1 - V_2)}. \quad (2.86)$$

Рівняння (2.86) називається *рівнянням Клапейрона–Клаузіуса*. За його допомогою можна знайти функцію $p(T)$, яка визначає криву рівноваги фаз, або залежність температури фазового переходу від тиску.

Величини λ , V_1 , V_2 є функціями температури, які в різних випадках мають різний вигляд, тому в загальному вигляді рівняння (2.86) не розв'язується. Проте в низці конкретних випадків можливі деякі спрощення, в результаті чого рівняння розв'язується.

Для прикладу застосуємо рівняння Клапейрона–Клаузіуса до рівноважної системи рідина – насичена пара і розглянемо фазовий перехід насичена пара \rightarrow рідина, за якого, як показують дослідні дані, виділяється теплота переходу ($\lambda > 0$). У цьому випадку V_1 – об'єм одного моля насиченої пари, а V_2 – об'єм одного моля рідини.

Якщо стан системи не близький до критичного, тоді $V_2 \ll V_1 = V$ і можна вважати, що $V_2 = 0$, тобто

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{TV}.$$

Застосовуючи до насиченої пари рівняння стану ідеального газу $pV = RT$, дістанемо рівняння

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}. \quad (2.87)$$

Для невеликого інтервалу температур теплоту переходу λ можна вважати сталою величиною, тоді рівняння (2.87) розв'язується методом відокремлення змінних, у результаті знаходимо

$$p = Ce^{-\frac{\lambda}{RT}}, \quad (2.88)$$

де C – стала інтегрування.

Формула (2.88) визначає температурну залежність тиску насиченої пари. З неї випливає, що в разі зростання температури тиск насиченої пари також зростає.

Визначимо тепер за допомогою рівняння Клапейрона–Клаузіуса загальний вигляд кривих рівноваги фаз для однокомпонентних двофазних систем із різними агрегатними станами речовини.

Спочатку розглянемо систему рідина – насичена пара. Як зазначалося вище, під час фазового переходу насиченої пари з об'ємом V_1 в рідину з об'ємом V_2 , $V_1 \gg V_2$, а $\lambda > 0$. Таким чином,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_1 - V_2)} > 0,$$

отже, крива рівноваги фаз нахилена вправо і має вигляд, зображений на рис. 2.2, де фаза 1 – насичена пара, а фаза 2 – рідина.

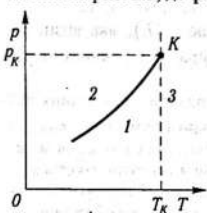


Рис. 2.2. Крива рівноваги фаз системи рідина – насичена пара

Дослідні дані свідчать, що при зростанні температури величини λ і $V_1 - V_2$ зменшуються і в разі досягнення критичної температури $T = T_K$ перетворюються на нуль, тобто за критичної температури відмінності між рідиною і насиченою парою зникають, тому крива рівноваги закінчується точкою K (критичний стан), а за $T > T_K$ система однофазна і називається газом.

У випадку системи рідина – тверде тіло під час фазового переходу рідини в твердий стан $\lambda > 0$, але різниця об'ємів $V_1 - V_2$ є малою величиною і може бути як додатною (у більшості випадків), так і від'ємною (вода, чавун). Тому крива рівноваги фаз має бути крутою і нахиленою або вправо (за $V_1 - V_2 > 0$), або вліво (за $V_1 - V_2 < 0$). Ці два випадки зображено на рис. 2.3 і 2.4, де фаза 1 – рідина, а фаза 2 – тверде тіло.

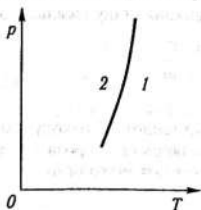


Рис. 2.3. Крива рівноваги фаз системи рідина–тверде тіло за $V_1 - V_2 > 0$.

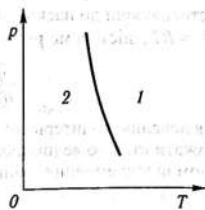


Рис. 2.4. Крива рівноваги фаз системи рідина–тверде тіло за $V_1 - V_2 < 0$.

Якщо система складається з твердого тіла і насиченої пари, то під час фазового переходу насиченої пари в твердий стан $\lambda > 0$ і $V_1 - V_2 > 0$, тому крива рівноваги фаз подібна до кривої, зображеної на рис. 2.2, але фаза 2 буде твердим тілом.

2.5. Правило фаз Гіббса. Потрійна точка

Сформулюємо тепер питання: скільки фаз можуть одночасно перебувати в стані термодинамічної рівноваги? Для відповіді на це питання спочатку узагальнимо умови рівноваги фаз (2.79) на систему, яка складається з n фаз і r компонентів.

Зрозуміло, що в стані термодинамічної рівноваги мають бути однаковими температури та тиски у всіх фазах

$$T_1 = T_2 = \dots = T_n, \quad p_1 = p_2 = \dots = p_n. \quad (2.89)$$

Крім того, мають бути однаковими хімічні потенціали кожного компонента в усіх фазах, тобто можна записати систему рівнянь

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_n^{(1)}, \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_n^{(2)}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1^{(r)} &= \mu_2^{(r)} = \dots = \mu_n^{(r)}, \end{aligned} \quad (2.90)$$

в якій верхній індекс є номером компонента, а нижній – номером фази. Число незалежних рівнянь у рядку дорівнює $n-1$, число рядків r , тому число незалежних рівнянь в (2.90) дорівнює $r(n-1)$.

Змінними, від яких залежать хімічні потенціали, вважатимемо температуру T , тиск p , які однакові в усіх фазах, а також відносні концентрації компонентів у кожній фазі. Число компонентів дорівнює r , отже, і число концентрацій дорівнює r , але сума відносних концентрацій у фазі дорівнює одиниці, отже, число незалежних концентрацій у фазі дорівнює $r-1$, а в усіх фазах – $n(r-1)$. Враховуючи температуру і тиск, дістанемо повне число незалежних змінних, що дорівнює $n(r-1)+2$.

Наведені змінні є фізичними величинами, тому їх певні значення повинні задовольняти систему рівнянь (2.90), тобто бути її розв'язками. Проте система рівнянь має розв'язки за умови, що число незалежних рівнянь не перевищує числа змінних, тому має виконуватися співвідношення

$$\begin{aligned} r(n-1) &\leq n(r-1)+2, \\ \text{з якого випливає, що} \\ n &\leq r+2. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Співвідношення (2.91) визначає число фаз, які можуть перебувати в стані рівноваги, і називається *правилом фаз Гіббса*.

Згідно з правилом фаз Гіббса в однокомпонентній системі максимальне число рівноважних фаз дорівнює трьом. Прикладом такої системи є система вода – лід – насичена пара.

У випадку однокомпонентної трифазної системи умова рівноваги фаз (2.89) і (2.90) записується так:

$$T_1 = T_2 = T_3 = T, \quad p_1 = p_2 = p_3 = p,$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3.$$

Оскільки компонент один, змінними, від яких залежать хімічні потенціали, є температура T і тиск p , тому

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p),$$

тобто маємо систему двох незалежних рівнянь з двома невідомими. Її розв'язком є деякі значення температури T_0 і тиску p_0 , тому три фази можуть перебувати в стані термодинамічної рівноваги лише за $T = T_0$, $p = p_0$. На діаграмі p – T з точки (p_0, T_0) починаються три криві рівноваги фаз, тому вона називається *потрійною точкою*.

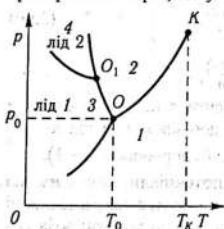


Рис. 2.5. Потрійна точка

Криві рівноваги фаз і потрійна точка $O(p_0, T_0)$ системи вода – лід – насичена пара (фаза 1 – насичена пара, фаза 2 – вода, фаза 3 – лід 1, фаза 4 – лід 2) схематично зображені на рис. 2.5. У цьому випадку $p_0 = 609$ Па, $T_0 = 273,16$ К (точно) є основною реперною точкою абсолютної температурної шкали.

Крива рівноваги фаз вода – насичена пара закінчується точкою K , яка зображає критичний стан. Крива рівноваги вода – лід 1 закінчується іншою потрійною точкою O_1 системи вода – лід 1 – лід 2. В ній

перебувають у рівновазі вода, лід 1 і лід 2 – інша кристалічна модифікація льоду.

Крива рівноваги фаз лід 1 – насичена пара в області низьких температур потребує додаткового аналізу, пов'язаного з квантовими властивостями речовини, який ми не проведитимемо.

2.6. Фазові переходи другого роду

Розглянуті в п. 2.5 фазові переходи стосувалися зміни агрегатного стану з виділенням (поглинанням) теплоти переходу λ та зі зміною питомого (молярного) об'єму $\Delta V = V_2 - V_1$.

Проте дослідні дані свідчать, що існують фазові переходи, під час яких $\lambda = 0$ і $\Delta V = 0$. Ними є, зокрема, переходи феромагнетика в парамагнетик, провідника в надпровідний стан тощо. У зв'язку з цим виникає питання щодо класифікації фазових переходів.

Таку класифікацію, засновану на загальних ознаках, запропонував П. Еренфест у 1933 р. Згідно з П. Еренфестом, фазові переходи відповідно до поведінки похідних термодинамічного потенціалу Гіббса поділяються на переходи першого та другого роду.

Фазовими переходами першого роду називаються переходи, під час яких перші похідні термодинамічного потенціалу Гіббса по температурі та тиску змінюються стрибкоподібно, тобто мають розрив

$$\Delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p \neq 0, \quad \Delta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T \neq 0. \quad (2.92)$$

Згідно з (2.23) та (2.24)

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

тому

$$-\Delta S = -\frac{Q}{T} = \frac{\lambda}{T} \neq 0, \quad \Delta V \neq 0,$$

тобто відповідно до п. 2.4 під час фазових переходів першого роду виділяється теплота переходу ($\lambda \neq 0$) і стрибкоподібно змінюється питомий об'єм ($\Delta V \neq 0$).

До фазових переходів першого роду належать зміни агрегатного стану та переходи між деякими кристалічними модифікаціями твердого тіла.

Фазовими переходами другого роду є переходи, під час яких $\lambda = 0$, $\Delta V = 0$, але мають розрив (змінюються стрибкоподібно) другі похідні термодинамічного потенціалу Гіббса

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_p \neq 0, \quad (2.93)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right)_T \neq 0, \quad (2.94)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} \right) \neq 0. \quad (2.95)$$

Розглянемо наслідки, які випливають з нерівностей (2.93)–(2.95).

З умови (2.93) випливає (див. (2.23)), що

$$\begin{aligned} -\Delta\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p &= \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \Delta\left(\frac{\delta S_p}{dT}\right) = \\ &= \Delta\left(\frac{1}{T}\frac{\delta Q_p}{dT}\right) = \Delta\left(\frac{1}{T}\frac{C_p dT}{dT}\right) = \frac{\Delta C_p}{T} \neq 0, \end{aligned} \quad (2.96)$$

тобто стрибкоподібно змінюється теплоємність.

З умови (2.94) дістанемо (див. (2.24))

$$\Delta\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \neq 0,$$

проте похідна $(\partial V/\partial p)_T$ визначає ізотермічну стисливість (задача 1.9)

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

тому $\Delta\beta \neq 0$, тобто стрибкоподібно змінюється ізотермічна стисливість.

З умови (2.95) знаходимо (див. (2.23), (2.24))

$$\Delta\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T\partial p}\right) = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\Delta\alpha \neq 0,$$

де α – ізобарний коефіцієнт теплового розширення.

Отже, під час фазових переходів другого роду стрибкоподібно змінюються теплоємність, стисливість та коефіцієнт теплового розширення.

До фазових переходів другого роду належать переходи:

ферромагнетик \rightleftharpoons парамагнетик,

феримагнетик \rightleftharpoons парамагнетик,

антиферромагнетик \rightleftharpoons парамагнетик,

провідник \rightleftharpoons надпровідник,

гелій I \rightleftharpoons гелій II.

При фазових переходах другого роду рівняння Клапейрона–Клаузіуса (2.86) незастосовне, тому що за умов $\lambda = 0$, $V_1 - V_2 = 0$ його права частина стає невизначеністю типу $0/0$. Для того щоб розкрити невизначеність, запишемо рівняння у вигляді (2.84)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_1 - V_2}$$

і застосуємо правило розкриття невизначеностей Лопітала, продиференціювавши чисельник і знаменник правої частини за T і p :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta C_p}{T\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha}, \quad (2.97)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial S_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}. \quad (2.98)$$

Тут використане диференціальне рівняння термодинаміки (2.29 г)

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

Порівнявши праві частини (2.97) і (2.98), матимемо

$$\Delta C_p = TV \frac{(\Delta\alpha)^2}{\Delta\beta}. \quad (2.99)$$

Рівняння (2.97) – (2.99) називають *рівняннями Еренфеста*. У вивченні фазових переходів другого роду вони мають таке саме значення, як рівняння Клапейрона–Клаузіуса у вивченні фазових переходів першого роду.

Задачі до розділу 2

2.1. За допомогою методу циклів знайти температурну залежність поверхневого натягу рідини.

Розв'язання. Розглянемо цикл Карно з плівкою рідини (див. рис. 2.6) на дрютній рамці. Нехай l – початковий стан зі значенням коефіцієнта поверхневого натягу σ та площею поверхні рідини Σ_1 .

Почнемо ізотермічно розтягувати плівку до площі Σ_2 . У процесі збільшення площі поверхні рідина охолоджується, тому має отримати деяку кількість теплоти Q_1 . Коефіцієнт поверхневого натягу $\sigma(T)$ при цьому залишається сталим. Зі стану 2 здійснимо нескінченно мале адиабатне розтягування плівки до стану 3. Температура плівки знизиться на dT , а коефіцієнт поверхневого натягу зросте на $d\sigma$, адже з дослідних даних випливає, що під час зниження температури він зростає.

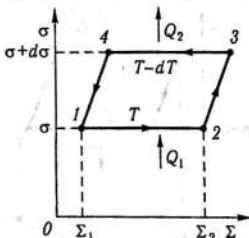


Рис. 2.6. До задачі 2.1

Зі стану 3 дамо можливість плівці ізотермічно скоротитись за температури $T-dT$ до стану 4 з виділенням кількості теплоти Q_2 , після чого адиабатно скоротимо плівку до початкового стану 1.

Коефіцієнт корисної дії розглянутого циклу

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}. \quad (1)$$

З іншого боку,

$$\eta = \frac{A}{Q_1}, \quad (2)$$

де A – робота циклу

$$A = \oint \sigma d\Sigma,$$

яка чисельно дорівнює площі циклу (рис. 2.1), тобто

$$A = -(\Sigma_2 - \Sigma_1) d\sigma. \quad (3)$$

Знак мінус зумовлений здійсненням циклу проти руху годинникової стрілки. Об'єднуючи (1), (2) і (3), дістанемо

$$\frac{dT}{T} = \frac{-(\Sigma_2 - \Sigma_1) d\sigma}{Q_1} = \frac{-d\sigma}{\frac{Q_1}{\Delta\Sigma}}. \quad (4)$$

Величина $Q_1/\Delta\Sigma$ є прихованою теплою утворення одиниці площі поверхні плівки r (п.3.1), тому з (4) випливає рівняння

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r}{T}.$$

Для малого інтервалу температур $r = \text{const}$, тоді

$$\sigma = \frac{r}{T^2} + \text{const},$$

тобто, згідно з дослідними даними, зі зростанням температури поверхневий натяг рідини зменшується.

2.2. Отримати за допомогою методу циклів рівняння Клапейрона-Клаузіуса.

Розв'язання. Розглянемо цикл Карно, якщо робочим тілом є один моль речовини, що складається з рідини і насиченої пари (рис. 2.7). Нехай у початковому стані 1 маємо один моль рідини з об'ємом V_1 і температурою T . Виконаємо ізотермічне розширення системи

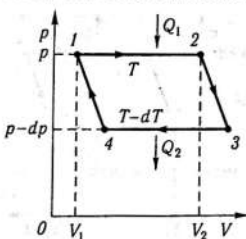


Рис. 2.7. До задачі 2.2

до стану 2, в якому один моль рідини перейде в стан насиченої пари з об'ємом V_2 . Для цього система має отримати кількість теплоти Q_1 , яка дорівнює молярній теплоті пароутворення.

Після цього дамо можливість насиченій парі нескінченно мало адиабатно розширитися до стану 3, в якому тиск дорівнює $p-dp$, а температура $T-dT$. Зі стану 3 систему ізотермічно стиснемо до стану 4 за температури $T-dT$, в результаті чого вона віддасть кількість теплоти Q_2 з кон-

денсацією насиченої пари, а зі стану 4 адиабатно стиснемо до початкового стану 1. Таким чином, на ділянках 1-2-3 відбувається перехід рідини в насичену пару, а на ділянках 3-4-1 – перехід насиченої пари в рідину. На ділянках 2-3 і 4-1 відбувається перехід у пару і навпаки нескінченно малої маси речовини.

Коефіцієнт корисної дії циклу дорівнює

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{A}{Q_1} = \frac{(V_2 - V_1) dp}{Q_1},$$

тому

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_1}{T(V_2 - V_1)}.$$

Якщо ввести молярну теплоту фазового переходу $\lambda = -Q_1$, матимемо рівняння Клапейрона-Клаузіуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_1 - V_2)}.$$

2.3. За допомогою методу циклів знайти температурну залежність електрорушійної сили гальванічного елемента.

Розв'язання. Здійснимо з оборотним гальванічним елементом цикл Карно (рис 2.8).

Нехай у початковому стані 1 за температури T він має електрорушійну силу \mathcal{E} , а потім здійснює ізотермічний перехід у стан 2 з виконанням роботи $A_1 = q\mathcal{E}$, де q – електричний заряд, який проходить у колі. Робота A_1 виконується завдяки отриманій кількості теплоти Q_1 .

Зі стану 2 елемент адиабатно переходить у нескінченно близький стан 3 з виконанням нескінченно малої роботи, в результаті чого його температура знижується до значення $T - dT$, а електрорушійна сила зменшується до значення $\mathcal{E} - d\mathcal{E}$.

Після цього за допомогою пропускання струму в зворотному напрямі від стороннього джерела здійснюється ізотермічний перехід за температури $T - dT$ до стану 4 з виконанням роботи $A_2 = -q(\mathcal{E} - d\mathcal{E})$ (зауважимо, що додатну роботу виконує стороннє джерело струму). Зі стану 4 здійснюється адиабатичний перехід до початкового стану 1 з виконанням від'ємної нескінченно малої роботи.

Коефіцієнт корисної дії циклу дорівнює

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}.$$

З іншого боку,

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A_1 + A_2}{Q_1} = \frac{qd\mathcal{E}}{Q_1},$$

тому

$$\frac{dT}{T} = \frac{qd\mathcal{E}}{Q_1}.$$

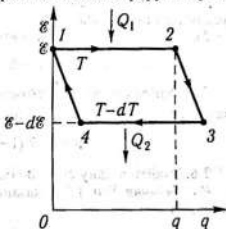


Рис. 2.8. До задачі 2.3

Згідно з першим законом термодинаміки $Q_1 = \Delta U + A_1 = -\bar{Q}_V + q\mathcal{E}$, де \bar{Q}_V – тепловий ефект реакції. Таким чином знаходимо рівняння

$$\frac{dT}{T} = \frac{qd\mathcal{E}}{-\bar{Q}_V + q\mathcal{E}},$$

з якого випливає, що

$$q\mathcal{E} = \bar{Q}_V + qT \frac{d\mathcal{E}}{dT},$$

тобто рівняння (3.9), яке отримаємо в п. 3.2 за допомогою рівняння Гіббса-Гельмгольца.

2.4. Знайти вільну енергію одного моля одноатомного ідеального газу.

Розв'язання. Вільну енергію визначимо як

$$F = U - TS.$$

Внутрішню енергію U одного моля одноатомного ідеального газу запишемо у вигляді $U = C_V T + U_0$, а ентропію (див. задачу 1.7) – у вигляді $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$, тоді

$$F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - TS_0 + U_0.$$

2.5. Знайти для одного моля одноатомного ідеального газу термодинамічний потенціал Гіббса.

Розв'язання. Термодинамічний потенціал Гіббса має вигляд

$$\Phi = U - TS + pV = F + pV.$$

Для одного моля одноатомного ідеального газу $pV = RT$, тому з урахуванням результату задачі 2.4 після нескладних перетворень дістанемо

$$\Phi = C_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0.$$

2.6. Знайти вільну енергію одноатомного газу Ван дер Ваальса.

Розв'язання. В п. 1.7 показано, що внутрішня енергія газу Ван дер Ваальса дорівнює

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0.$$

Ентропія газу Ван дер Ваальса має вигляд (див. задачу 1.10)

$$S = C_V \ln T + R \ln(V - b) + S_0.$$

Таким чином,

$$F = U - TS = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} - S_0 T + U_0.$$

2.7. Обчислити хімічний потенціал одноатомного ідеального газу.

Розв'язання. Використовуючи результат задачі 2.5 і враховуючи, що $R = k_0 N_A$, дістанемо

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_A} \right)_{T, p} = k_0 T \ln p.$$

2.8. Обчислити зміну вільної енергії та термодинамічного потенціалу Гіббса під час випаровування одного моля рідкого хлору в нормальній точці ки-

пінця ($t = -34,7^\circ\text{C}$). Густина рідкого хлору $\rho = 1570 \text{ кг/м}^3$, молярна маса $M = 0,03546 \text{ кг/моль}$.

Розв'язання. Випаровування під час кипіння є ізотермічно-ізобарним процесом, тому $\Delta F = -A = -p\Delta V = -p(V_n - V_p)$, де V_n – об'єм пари, V_p – об'єм рідини. Об'єм рідини $V_p = m/\rho$, а об'єм пари визначимо за допомогою рівняння Менделєєва-Клапейрона $V_n = mRT/(Mp)$. Отже,

$$\Delta F = -p \left(\frac{mRT}{Mp} - \frac{m}{\rho} \right) = \frac{mRT}{M} - \frac{pm}{\rho}.$$

Згідно з умовою задачі $m = M$, тому

$$\Delta F = RT - \frac{pm}{\rho}.$$

Враховуючи, що $T = 238,3 \text{ К}$, $p = 10^5 \text{ Па}$, $m = 0,03546 \text{ кг}$, отримаємо $\Delta\psi = -1978 \text{ Дж}$.

Термодинамічний потенціал Гіббса є функцією температури і тиску, тому в ізотермічно-ізобарному процесі $\Delta\Phi = 0$.

2.9. Знайти зміну точки плавлення льоду у разі зміни тиску на $\Delta p = 1 \text{ атм}$.

Питомий об'єм льоду $V_1 = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, питомий об'єм води $V_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, питома теплота плавлення льоду $\Lambda = 3,4 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$.

Розв'язання. З рівняння Клапейрона-Клаузіуса випливає (див. (2.86))

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T(V_1 - V_2)}{\lambda}.$$

Якщо початковою фазою є лід, тоді V_1 – питомий об'єм льоду, V_2 – питомий об'єм води, $\lambda = -\Lambda$ (під час плавлення льоду теплота поглинається), а $T = 273 \text{ К}$. Після обчислення матимемо $\Delta T/\Delta p = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ К/атм}$.

2.10. Знайти зміну вільної енергії під час випаровування одного моля води в нормальній точці кипіння.

В і д п о в і д ь. $\Delta\psi = -2240 \text{ Дж}$.

2.11. Система складається з кристалів NaCl у водному розчині цієї самої солі, льоду і водяної пари над розчином. Чи може така система бути рівноважною?

Розв'язання. Гетерогенна система може бути рівноважною, якщо виконується правило фаз Гіббса $n \leq r + 2$, де n – число фаз, r – число компонентів. У цьому випадку є чотири фази – розчин, кристали NaCl , лід, пара води і два компоненти – (NaCl , H_2O). Отже, $n = 4$, $r + 2 = 4$, правило фаз виконується і система може бути рівноважною.

2.12. Довести, що під час фазових переходів першого роду стрибкоподібно змінюються вільна енергія та ентальпія.

Розв'язання. Під час фазового переходу першого роду $dT = 0$, $dp = 0$, тому $dF = -SdT - pdV = -pdV$ і $dH = TdS + Vdp = TdS$. Отже, $\Delta F = -p\Delta V$, $\Delta H = T\Delta S = Q$. За визначенням під час фазових переходів першого роду $\Delta V \neq 0$, $Q \neq 0$, тому $\Delta F \neq 0$, $\Delta H \neq 0$.

2.13. Показати, що стала інтегрування $C(V)$ у виразі (2.366) дорівнює нулю.

Розв'язання. Розвинувши внутрішню енергію U в ряд за степенями температури T

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

та підставивши розвинення в (2.36 б), знайдемо вільну енергію F у вигляді

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT + TC(V) = U_0 - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 - \dots + TC(V).$$

Тоді для ентропії дістанемо вираз

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \alpha \ln T + \alpha + 2\beta T + \frac{3}{2} \gamma T^2 + \dots - C(V).$$

Застосовуючи теорему Нернста $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$, доходимо висновку, що $\alpha = 0$, $C(V) = 0$, тобто

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots,$$

$$F = U_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 - \dots$$

Розділ 3

ДЕЯКІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

3.1. Температурна залежність поверхневого натягу рідини

Застосуємо метод термодинамічних потенціалів для дослідження температурної залежності поверхневого натягу рідин.

Дослідні дані свідчать, що для збільшення площі поверхні рідини розтягуванням поверхневої плівки, тобто за постійної маси, потрібно виконати певну роботу проти сил поверхневого натягу. Крім того, в процесі збільшення площі поверхні рідина охолоджується, отже, за ізотермічних умов вона обмінюється теплом з термостатом.

З поверхневим натягом пов'язаний коефіцієнт поверхневого натягу σ , який за визначенням дорівнює роботі зовнішніх сил, необхідній для збільшення площі поверхні рідини Σ на одиницю за температури T і постійного об'єму V . Ця робота дорівнює відповідній роботі рідини, взятій з протилежним знаком, тобто

$$\sigma = - \frac{\delta A_{T,V}}{d\Sigma}. \quad (3.1)$$

Кількість теплоти q_T , яку рідина повинна отримати під час утворення одиниці площі поверхні за $T = \text{const}$, називається *прихованою теплотою* утворення одиниці площі поверхні:

$$q_T = \frac{\delta Q_T}{d\Sigma}. \quad (3.2)$$

У п. 2.1. показано, що за ізотермічного процесу робота системи виконується завдяки зменшенню вільної енергії, тому

$$dF_T = -\delta A_{T,V} = \sigma d\Sigma,$$

тобто

$$\sigma = \frac{dF_T}{d\Sigma}. \quad (3.3)$$

Отже, коефіцієнт поверхневого натягу можна визначити як зміну вільної енергії у разі зміни площі поверхні на одиницю за умови $T = \text{const}$.

За постійного об'єму рідини з (2.32) випливає, що

$$dF = -SdT - \delta A_{T,V} = -SdT + \sigma d\Sigma,$$

тому на підставі повноти диференціалу dF можна записати

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T. \quad (3.4)$$

З урахуванням $\delta Q = TdS$ рівняння (3.4) набирає вигляду

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\Sigma} = -\frac{1}{T} \frac{\delta Q_T}{\partial \Sigma} = -\frac{q_T}{T}. \quad (3.5)$$

Як зазначалось вище, у разі збільшення площі поверхні для підтримування температури рідини має отримувати від термоста-та певну кількість теплоти, тобто $q_T > 0$.

Тоді з (3.5) випливає, що

$$\frac{d\sigma}{dT} < 0,$$

отже, у разі підвищення температури поверхневий натяг зменшується. Дослідні дані підтверджують цей висновок.

3.2. Термодинаміка гальванічного елемента

Електрорушійна сила гальванічного елемента зумовлена хімічною взаємодією. Як показують досліди, вона залежить від температури: одні гальванічні елементи під час роботи нагріваються, а інші – охолоджуються. Термодинаміка може пояснити ці особливості, аналізуючи баланс енергії та її походження. Проте висновки стосуються лише оборотних гальванічних елементів, які після роботи можна повернути у вихідний стан пропусканням через них струму від стороннього джерела у зворотному напрямі. Такими елементами наближено можна вважати елементи Даніеля, Вестона, Лекланше.

Розглянемо елемент Даніеля. Він складається з посудини, розділеної пористою перегородкою, в одній половині якої міститься цинкова пластина (негативний полюс елемента) в розчині сірчаної кислоти H_2SO_4 , а в другій – мідна пластина (позитивний полюс) у розчині мідного купоросу $CuSO_4$. У розчинах молекули H_2SO_4 дисоціюють на йони H^+ та SO_4^{2-} , а молекули $CuSO_4$ – на йони Cu^{2+} та SO_4^{2-} .

Під час роботи елемента атоми цинку, залишаючи два електрони на пластині, переходять в розчин сірчаної кислоти у вигляді

йонів Zn^{2+} , унаслідок чого йони H^+ витісняються (дифундують) крізь пористу перегородку в розчин мідного купоросу, відновлюючи сірчану кислоту, а йони Cu^{2+} отримують на мідному електроді два електрони і осідають у вигляді електронейтральних атомів. Таким чином, підсумкова реакція має вигляд



Під час пропускання струму від стороннього джерела у зворотному напрямі, тобто всередині елемента від мідної до цинкової пластини, реакція (3.6) відбувається також у зворотному напрямі, в результаті чого атоми купруму переходять у розчин мідного купоросу, а йони цинку осідають на цинковій пластині, відновлюючи концентрації сірчаної кислоти та мідного купоросу.

Гальванічний елемент працює за постійної температури, яку підтримує термостат (середовище), та постійного об'єму і тиску, тому застосуємо рівняння Гіббса-Гельмгольца (2.36)

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (3.7)$$

де U і F – внутрішня та вільна енергії (див. п. 2.1).

На підставі (3.7) для ізотермічно-ізохорних процесів можна записати

$$-\Delta F_{T,V} = -\Delta U_V - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V, \quad (3.8)$$

де $-\Delta F_{T,V}$ – зменшення вільної енергії, завдяки якому виконується робота немеханічних сил (за $V = \text{const}$, див. (2.32)); $-\Delta U_V$ – зменшення внутрішньої енергії, що за постійного об'єму дорівнює виділеній кількості теплоти \bar{Q}_V , яка в цьому випадку називається *теплотою реакції* або *тепловим ефектом реакції*.

Під час роботи елемента в разі проходження через нього електричного заряду q робота немеханічних (сторонніх, хімічних) сил дорівнює $q\mathcal{E}$, де \mathcal{E} – електрорушійна сила, тому замість (3.8) можна записати

$$q\mathcal{E} = \bar{Q}_V + Tq \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V. \quad (3.9)$$

Проаналізуємо це рівняння. Насамперед зауважимо, що теплота реакції \bar{Q}_V , яка виникла в результаті хімічної взаємодії, частково витрачається на роботу струму в колі елемента, а частково виділяється в середовище, хоча можливе і поглинання теплоти із середовища.

Припустимо, що $(\partial \mathcal{E} / \partial T)_V < 0$, тоді

$$\bar{Q}_V = q\mathcal{E} + Tq \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V, \quad (3.10)$$

тобто теплота реакції забезпечує роботу струму і частково виділяється в середовище. За адіабатних умов такий елемент нагрівається.

У випадку, коли $(\partial \mathcal{E} / \partial T)_V > 0$ із (3.9) випливає, що робота струму виконується як завдяки тепловому ефекту реакції, так і завдяки кількості теплоти $Tq(\partial \mathcal{E} / \partial T)_V$, отриманої від середовища. Такий гальванічний елемент за адіабатних умов повинен охолоджуватися.

У граничному випадку $(\partial \mathcal{E} / \partial T)_V = 0$, тоді $q = \mathcal{E} \bar{Q}_V$, тобто теплота реакції повністю витрачається на роботу струму.

3.3. Ефект Джоуля–Томсона

Ефектом Джоуля–Томсона називається зміна температури газу в процесі його необоротного адіабатного розширення.

Перший дослід з вимірюванням температури газу під час його розширення у вакуумі виконав Дж. Джоуль. Він виявив дуже незначну зміну температури, на підставі чого зробив висновок про те, що внутрішня енергія ідеального газу від об'єму не залежить, тобто $(\partial U / \partial V)_T = 0$ (закон Джоуля).

Пізніше подібний, але видозмінений, дослід виконав У. Томсон (лорд Кельвін). Він спостерігав розширення газу крізь пористу перегородку, яка забезпечувала постійну різницю тисків перед перегородкою і після неї. Такий процес продавлювання газу крізь пористу перегородку називається *дроселюванням*. Досліди показали, що в результаті дроселювання, залежно від умов, температура газу може зменшуватися чи зростати, тому розглянемо це явище докладніше.

Схему установки для дроселювання газу подано на рис. 3.1, де 1 – пориста перегородка (Томсон використовував пресовану бавовну), 2 і 3 – поршні, які забезпечували постійність тисків p_1 і p_2 .

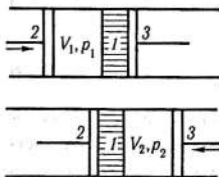


Рис. 3.1. Схема установки для дроселювання газу

На початку процесу (верхній рисунок) газ займав об'єм V_1 , а потім поршнем 2 продавлювався крізь перегородку під тиском p_1 . Поршень 3 забезпечував тиск $p_2 < p_1$.

На нижньому рисунку зображено положення поршнів наприкінці дроселювання. Процес відбувався адіабатно зав-

дяки теплоізоляції труби з поршнями. Втратами енергії на тертя в перегородці за малої швидкості потоку газу можна знехтувати.

Лівий поршень під час дроселювання виконує над газом роботу

$$p_1(V_1 - 0) = p_1V_1,$$

а в правій частині газ у процесі розширення виконує роботу з переміщення поршня 3, яка дорівнює

$$p_2(V_2 - 0) = p_2V_2.$$

Перший закон термодинаміки в цьому випадку можна записати так:

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2,$$

або

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2. \quad (3.11)$$

Із рівняння (3.11) випливає, що процес Джоуля-Томсона ізоентальпійний, тобто

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0. \quad (3.12)$$

Вважаючи, що $H = H(T, p)$, дістанемо

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp,$$

тому для малих значень Δp і ΔT (диференціальний ефект Джоуля-Томсона) можна записати

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p = 0,$$

отже,

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}. \quad (3.13)$$

Ураховуючи, що (див. (2.15))

$$dH = TdS + Vdp = \delta Q + Vdp,$$

матимемо

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = C_p, \quad (3.14)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V. \quad (3.15)$$

Застосовуючи далі умову повноти диференціала (див. задачу 1.1)

$$d\Phi = -SdT + Vdp,$$

можна записати (див. також (2.29 г))

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (3.16)$$

тоді (3.15) набере вигляду

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \quad (3.17)$$

Після підстановки (3.14) і (3.17) у (3.13) знаходимо

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V}{C_p}. \quad (3.18)$$

Величина

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p}$$

називається *коефіцієнтом Джоуля-Томсона*. Знайдемо його для ідеального газу і для газу Ван дер Ваальса.

У випадку ідеального газу $pV = RT$, тому $(\partial V / \partial T)_p = R/p$ і

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = 0,$$

тобто ідеальний газ під час дроселювання не змінює температури.

У випадку реального газу (газу Ван дер Ваальса), диференціюючи рівняння

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

за T у разі постійного p знаходимо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R(V-b)}{RT - \left(\frac{2a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3}\right)(V-b)}$$

Розкриваючи в знаменнику дужки та відкидаючи величини другого порядку щодо a і b , дістанемо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{(V-b)}{T\left(1 - \frac{2a}{RTV}\right)} = \frac{V}{T}\left(1 - \frac{b}{V}\right)\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) = \frac{V}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right). \quad (3.19)$$

Після підстановки (3.19) у (3.18) матимемо формулу

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}, \quad (3.20)$$

з якої випливає, що результат дроселювання реального газу залежить від співвідношення між сталими Ван дер Ваальса a і b .

Стала a пов'язана із взаємодією між молекулами, а стала b – із власним об'ємом молекул (див. п. 6.11). Якщо сили взаємодії між молекулами малі і виконується умова

$$\frac{2a}{RT} < b,$$

тоді $\mu < 0$, а враховуючи, що під час дроселювання $\Delta p < 0$, отримаємо $\Delta T > 0$, тобто газ нагріватиметься (*негативний ефект Джоуля–Томсона*).

У протилежному випадку за умови значної міжмолекулярної взаємодії

$$\frac{2a}{RT} > b,$$

отже, $\Delta T / \Delta p > 0$ і газ охолоджуватиметься (*позитивний ефект Джоуля–Томсона*).

За температури

$$T_i = \frac{2a}{Rb}, \quad (3.21)$$

яка називається *температурою інверсії*, $\Delta T = 0$, тобто реальний газ поводить як ідеальний. За $T = T_i$ змінюється знак ефекту Джоуля–Томсона: у разі $T < T_i$ ефект позитивний, а у випадку $T > T_i$ – негативний.

Температура інверсії для всіх газів вища за критичну. Для кисню $T_i = 893 \text{ K}$, $T_k = 155 \text{ K}$, для водню $T_i = 205 \text{ K}$, $T_k = 33 \text{ K}$. Найнижча температура інверсії для гелію: $T_i = 40 \text{ K}$, $T_k = 5,2 \text{ K}$.

Пояснення механізму ефекту Джоуля–Томсона потребує застосування молекулярної фізики. Між молекулами газу діють як сили притягання (вандерваальсівські сили), з якими пов'язана стала a , так і сили відштовхування, зумовлені власним об'ємом молекул, з якими пов'язана стала b .

За $T < T_i$ домінуючими є сили притягання, тому під час розширення газ виконує роботу проти них завдяки внутрішній енергії, в результаті чого охолоджується.

За $T > T_i$ переважне значення мають сили відштовхування, які під час розширення виконують роботу, тому газ нагрівається.

Ефект Джоуля–Томсона використовується в процесі зрідження газів, але потребує попереднього охолодження до температури, нижчої за температуру інверсії.

3.4. Термодинаміка випромінювання

Універсальність термодинаміки дає змогу застосовувати її методи до різноманітних макроскопічних систем, зокрема до системи, яка складається з речовини і поля, наприклад електромагнітного. Проте висновки термодинаміки справедливі, якщо система перебуває в стані термодинамічної рівноваги, тому електромагнітне випромінювання також має бути рівноважним.

Саме по собі електромагнітне випромінювання не може бути рівноважним, оскільки електромагнітні хвилі між собою не взаємодіють, про що свідчить принцип суперпозиції в електродинаміці (він порушується лише у випадку надзвичайно високої концентрації електромагнітного поля). Однак вони взаємодіють з речовиною, яка може їх випромінювати і поглинати, тому рівноважною може бути система, що складається з речовини та випромінювання.

Рівноважне електромагнітне випромінювання існує, зокрема, в порожнині, яка міститься в тілі з постійною температурою T . Речовина (з погляду мікроскопічної будови – її атоми та молекули) завжди, тобто за довільної температури, випромінює та поглинає електромагнітні хвилі, тому порожнина буде заповнена випромінюванням, яке називається *тепловим*, оскільки воно утворюється завдяки енергії теплового руху частинок тіла.

У термодинамічній системі, яка перебуває в рівноважному стані, всі її частини мають однакову температуру, тому рівноважне випромінювання в порожнині має температуру, що дорівнює температурі стінок.

Теплове випромінювання складається з електромагнітних хвиль різної частоти. Позначимо як $\rho(\nu, T)d\nu$ енергію одиниці об'єму випромінювання з частотами від ν до $\nu + d\nu$.

Функція $\rho(\nu, T)$ має зміст густини енергії випромінювання на частоті ν (точніше – для одиничного інтервалу частоти в околі частоти ν) і називається *спектральною густиною (енергії) випромінювання*.

Повна енергія одиниці об'єму випромінювання на всіх частотах, тобто функція

$$U(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu \quad (3.22)$$

називається *повною (інтегральною) густиною випромінювання*, або *повною питомою енергією*.

Випромінювання в порожнині перебуває в стані термодинамічної рівноваги зі стінками, які випромінюють і частково поглинають та пропускають падаюче на них випромінювання.

Позначимо як $E(\nu, T)d\nu$ енергію, що випромінюється за одиницю часу одиницею площі поверхні стінок у всіх напрямках в інтервалі частот від ν до $\nu + d\nu$. Функція $E(\nu, T)$ називається *спектральною випромінювальною здатністю* (стінок). Вона стоїть у одиничного інтервалу частоти.

Між функціями $\rho(\nu, T)$ і $E(\nu, T)$ існує співвідношення (див. задачу 3.9)

$$E(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T), \quad (3.23)$$

в якому c – швидкість світла у вакуумі.

Величина

$$E(T) = \int_0^{\infty} E(\nu, T) d\nu \quad (3.24)$$

називається *повною (інтегральною) випромінювальною здатністю* або *енергетичною світністю* і має зміст енергії, яка випромінюється за 1 с з одиниці площі поверхні в усіх напрямках і на всіх частотах. Згідно з (3.22) і (3.23) можна записати

$$E(T) = \frac{c}{4} U(T). \quad (3.25)$$

Нехай на одиницю площі поверхні тіла за одиницю часу падає промениста енергія $I(\nu)d\nu$ в інтервалі частоти $d\nu$. Частина її, що позначена як $I_A(\nu)d\nu$, поглинається, частина $I_R(\nu)d\nu$ відбивається, а частина $I_D(\nu)d\nu$ пропускається, тому

$$I_A(\nu)d\nu + I_R(\nu)d\nu + I_D(\nu)d\nu = I(\nu)d\nu, \quad (3.26)$$

тобто

$$\frac{I_A(\nu)}{I(\nu)} + \frac{I_R(\nu)}{I(\nu)} + \frac{I_D(\nu)}{I(\nu)} = 1. \quad (3.27)$$

Відношення

$$\frac{I_A(\nu)}{I(\nu)} = A(\nu), \quad \frac{I_R(\nu)}{I(\nu)} = R(\nu), \quad \frac{I_D(\nu)}{I(\nu)} = D(\nu) \quad (3.28)$$

називаються відповідно *поглинальною*, *відбивальною* та *пропускною здатностями тіла*. Зрозуміло, що

$$A(\nu) + R(\nu) + D(\nu) = 1. \quad (3.29)$$

Якщо $A(\nu)=1$, $R(\nu)=D(\nu)=0$ для всіх частот, тіло повністю поглинає падаюче на нього випромінювання і називається *абсолютно чорним*.

Якщо $R(\nu)=1$, $A(\nu)=D(\nu)=0$, тіло повністю відбиває випромінювання і називається *абсолютно дзеркальним*, або *білим*.

У випадку, коли $D(\nu)=1$, $A(\nu)=R(\nu)=0$, тіло повністю пропускає падаюче на нього випромінювання і називається *абсолютно прозорим*.

Найважливішим є поняття абсолютно чорного тіла. В природі немає абсолютно чорних тіл, хоча деякі, наприклад сажа, наближаються до них. Однак можна створити модель абсолютно чорного тіла.

Уявімо порожнисту сферу, стінки якої мають постійну температуру і отвір малого перерізу. Випромінювання, яке ззовні проникає крізь малий отвір всередину порожнини, після багаторазового відбивання та розсіяння на стінках практично повністю поглинається ними (за $D(\nu)=0$). Тому поверхня отвору відіграє роль поверхні абсолютно чорного тіла. Невелика частка рівноважного випромінювання, яке заповнює порожнину, виходить назовні крізь отвір і є *випромінюванням абсолютно чорного тіла* (чорним випромінюванням).

Розглянемо тепер деякі закони рівноважного випромінювання з їх термодинамічним обґрунтуванням.

Тиск випромінювання. Розглянемо абсолютно чорні тіла 1 і 2 (рис. 3.2) з температурами $T_1 > T_2$, з'єднані циліндром з абсолютно дзеркальними стінками, та дві невагомні заслінки A і B з абсолютно дзеркальними поверхнями, які можуть рухатися в циліндрі без тертя і які можна виймати і вставляти біля тіл 1 і 2 .

Припустимо, що спочатку заслінка A вставлена поряд з тілом 1 , а заслінка B витягнута. Тоді простір між тілами заповниться випромінюванням тіла 2 . Після цього заслінку B вставимо поряд з тілом 2 , а заслінку A витягнемо і рухатимемо заслінку B до тіла 1 , яке поглине випромінювання, що було між тілами. Повторюючи таку дію, ми можемо передати довільну кількість променевої енергії від тіла 2 до тіла 1 , тобто від холодного тіла до гарячого. Проте згідно з другим законом термодинаміки це можливо лише у разі виконання роботи з переміщення заслінок проти сил, які заважають цьому. За відсутності тертя такою силою може бути лише сила тиску випромінювання.

Термодинаміка не може визначити величину тиску випромінювання. Її можна знайти за допомогою законів електродинаміки. З них випливає, що

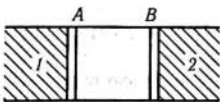


Рис. 3.2. До питання про тиск випромінювання

у випадку ізотропного випромінювання, яким, зокрема, є рівноважне чорне випромінювання, його тиск дорівнюватиме

$$p = \frac{1}{3}U(T), \quad (3.30)$$

де $U(T)$ – повна густина випромінювання (3.22). Рівняння (3.30) є термічним рівнянням стану рівноважного випромінювання.

Закон Кірхгофа. Припустимо, що в замкненій порожнині, стінки якої мають постійну температуру T , містяться два тіла – абсолютно чорне і нечорне. В стані термодинамічної рівноваги температура стінок порожнини і обох тіл повинні бути однаковими, а густина випромінювання в усіх точках також має бути однаковою. Внаслідок цього на одиницю площі кожного з тіл за одиницю часу повинна падати однакова енергія, яку для інтервалу частот $d\nu$ позначимо як $I(\nu, T)d\nu$. Абсолютно чорне тіло поглине всю енергію $I(\nu, T)d\nu$, а нечорне тіло поглине енергію $A(\nu, T)I(\nu, T)d\nu$.

У стані рівноваги кожне з тіл має випромінювати таку енергію, яку поглинає. Випромінювальну здатність тіл позначимо як $E(\nu, T)$. Якщо випромінювальну здатність абсолютно чорного тіла позначити як $\epsilon(\nu, T)$, тоді можна записати

$$\epsilon(\nu, T)d\nu = I(\nu, T)d\nu, \quad (3.31)$$

$$E(\nu, T)d\nu = A(\nu, T)I(\nu, T)d\nu. \quad (3.32)$$

Поділивши (3.31) на (3.32), дістанемо закон Кірхгофа

$$\frac{E(\nu, T)}{A(\nu, T)} = \epsilon(\nu, T), \quad (3.33)$$

який полягає в тому, що відношення спектральної випромінювальної здатності тіла до його спектральної поглинальної здатності дорівнює універсальній функції частоти і температури, якою є спектральна випромінювальна здатність абсолютно чорного тіла.

Один з важливих наслідків закону Кірхгофа полягає в тому, що тіла з більшою поглинальною здатністю $A(\nu, T)$ повинні мати і більшу випромінювальну здатність $E(\nu, T)$, тобто тіла, які більше поглинають випромінювання, мають і більше випромінювати.

Закон Стефана–Больцмана. Застосуємо до рівноважного випромінювання зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану (1.49), визначений у п. 1.7:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (3.34)$$

Тоді, враховуючи, що $p = \frac{1}{3}U(T)$, дістанемо диференціальне рівняння

$$T \frac{dU(T)}{dT} = 4U(T), \quad (3.35)$$

яке після відокремлення змінних набере вигляду

$$\frac{dU(T)}{U(T)} = 4 \frac{dT}{T}. \quad (3.36)$$

Інтегруючи рівняння (3.36), матимемо

$$U(T) = \sigma_0 T^4, \quad (3.37)$$

де σ_0 – стала величина, яку в термодинаміці визначають на підставі дослідних даних, а обчислюють у статистичній фізиці (п. 7.7).

Ураховуючи співвідношення (3.25), можна записати повну випромінювальну здатність абсолютно чорного тіла:

$$\varepsilon(T) = \frac{c}{4} U(T). \quad (3.38)$$

Тоді з (3.37) і (3.38) випливає, що

$$\varepsilon(T) = \sigma T^4, \quad (3.39)$$

де $\sigma = c\sigma_0/4$.

Формула (3.39) називається законом Стефана–Больцмана. Його встановив Й. Стефан у 1879 р. на підставі експериментальних даних, а теоретично обґрунтував Л. Больцман у 1884 р.

Ентропія рівноважного випромінювання. З урахуванням (3.37) запишемо термічне рівняння стану рівноважного випромінювання

$$p = \frac{1}{3}U(T) = \frac{1}{3}\sigma_0 T^4 \quad (3.40)$$

і калоричне рівняння (внутрішню енергію)

$$U = U(T)V = \sigma_0 T^4 V. \quad (3.41)$$

На підставі (3.40) і (3.41) матимемо

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV) = 4\sigma_0 T^2 V dT + \frac{4}{3}\sigma_0 T^3 dV,$$

або

$$dS = d\left(\frac{4}{3}\sigma_0 T^3 V\right). \quad (3.42)$$

3 (3.42) впливає ентропія рівноважного випромінювання

$$S = \frac{4}{3} \sigma_0 T^3 V. \quad (3.43)$$

Згідно з третім законом термодинаміки стала інтегрування дорівнює нулю.

Задачі до розділу 3

3.1. Мильна бульбашка з початковим діаметром 2 см ізотермічно роздувається до діаметра 10 см. Знайти зміну вільної енергії системи, якщо коефіцієнт поверхневого натягу мильного розчину $\sigma = 45$ мН/м.

Відповідь. $\Delta F = 2\pi\sigma(d_2^2 - d_1^2) = 2,7$ мДж.

3.2. Електрорушійна сила елемента Данієля за температури 15°C дорівнює $1,0934$ В, а тепловий ефект реакції $\bar{Q}_V = 231,07$ кДж/моль. Обчислити похідну $d\mathcal{E}/dT$ і зробити висновок.

Розв'язання. Застосуємо рівняння (3.9)

$$q\mathcal{E} = \bar{Q}_V + qT \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V. \quad (1)$$

У випадку перетворення під час хімічної реакції в елементі одного моля речовини електричний заряд становить $q = nF$, де n – валентність, F – стала Фарадея, тоді

$$\frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{nF\mathcal{E} - \bar{Q}_V}{nFT}. \quad (2)$$

В елементі Данієля $n = 2$ (мідь, цинк) стала Фарадея дорівнює $F = 96494$ Кл/моль, $T = 288$ К. Після обчислення дістанемо

$$\frac{d\mathcal{E}}{dT} = -3,6 \cdot 10^{-4} \text{ В/К.}$$

Отже, без відведення тепла елемент Данієля має нагріватися.

3.3. Температурна залежність електрорушійної сили деякого елемента визначається за формулою

$$\mathcal{E} = 0,96466 + 1,74(t - 25) \cdot 10^{-4} + 3,8(t - 25)^2 \cdot 10^{-7} \text{ В.} \quad (1)$$

Визначити, яка частина електрорушійної сили забезпечується тепловим резервуаром (термостатом), і знайти теплоту реакції за 25°C .

Розв'язання. З (1) випливає, що за $t = 25^\circ\text{C}$ $\mathcal{E} = 0,96466$ В, а з формули (1) задачі 3.2 за $q = nF$ матимемо

$$\mathcal{E} = \frac{\bar{Q}_V}{nF} + T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V.$$

Внесок термостата в ЕРС визначається доданком

$$T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V = T \{ 1,74 \cdot 10^{-4} + 7,6(t - 25) \cdot 10^{-7} \} \text{ В.}$$

За $t = 25^\circ\text{C}$

$$T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V = 298 \cdot 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ В} = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ В.}$$

Теплота реакції, віднесена до одиниці заряду, дорівнює

$$\frac{\bar{Q}_V}{nF} = \xi - T \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_V = 0,9128 \text{ Дж/Кл.}$$

3.4. У свинцевому акумуляторі відбувається реакція



Теплота реакції $\bar{Q}_V = 381,4 \text{ кДж/моль}$. Обчислити енергію, яка поглинається з термостата, якщо ЕРС акумулятора $\xi = 2,05 \text{ В}$.

Відповідь. $nFT \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_V = nF\xi - \bar{Q}_V = 14,2 \text{ кДж/моль}$.

3.5. Знайти термодинамічний потенціал Гіббса і хімічний потенціал рівноважного випромінювання.

Розв'язання. Для рівноважного випромінювання згідно з (3.40), (3.41) і (3.43)

$$p = \frac{1}{3} \sigma_0 T^4;$$

$$U = \sigma_0 T^4 V;$$

$$S = \frac{4}{3} \sigma_0 T^3 V,$$

тому

$$\Phi = U - TS + pV = \sigma_0 T^4 V - \frac{4}{3} \sigma_0 T^4 V + \frac{1}{3} \sigma_0 T^4 V = 0.$$

Хімічний потенціал також дорівнює нулю:

$$\mu \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,p} = 0.$$

3.6. Знайти для одиниці об'єму рівноважного випромінювання C_V , C_p , $C_p - C_V$.

Розв'язання. Для одиниці об'єму рівноважного випромінювання $U = \sigma_0 T^4$, тому

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4\sigma_0 T^4.$$

Крім того, рівноважне випромінювання існує за $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$, тому $C_p = C_T$. Проте за $T = \text{const}$

$$C_T = \frac{\delta Q}{dT} = \infty,$$

отже, $C_p = \infty$ і $C_p - C_V = \infty$.

3.7. Обчислити світловий тиск у центрі Сонця, де температура дорівнює 10^7 К .

Відповідь. $p = \frac{1}{3} \sigma_0 T^4 = 2,5 \cdot 10^7 \text{ атм}$.

3.8. Знайти рівняння адіабати чорного випромінювання.

Розв'язання. Для чорного (рівноважного) випромінювання

$$U = \sigma_0 T^4 V, \quad p = \frac{1}{3} \sigma_0 T^4,$$

тому

$$\delta Q = dU + p dV = 4\sigma_0 T^3 V dT + \frac{4}{3}\sigma_0 T^4 dV. \quad (1)$$

Для адиабатичного процесу $\delta Q = 0$, тоді з (1) випливає рівняння

$$3V dT + T dV = 0,$$

інтегруючи яке за допомогою відокремлених змінних, матимемо

$$VT^3 = \text{const}. \quad (2)$$

Рівняння (2) є рівнянням адиабати в змінних V, T . Для переходу до змінних p, V користуємося термічним рівнянням стану

$$p = \frac{1}{3}\sigma_0 T^4.$$

У результаті дістанемо рівняння

$$pV^{\frac{4}{3}} = \text{const}.$$

3.9. Визначити для рівноважного випромінювання залежність між спектральною випромінювальною здатністю тіла і спектральною густиною випромінювання $\rho(\nu, T)$.

Розв'язання. У випадку рівноважного ізотропного випромінювання через кожну його точку на частоті ν в усіх напрямках поширюються нескінченно велике число плоских електромагнітних хвиль. Їх сукупна енергія в одиниці об'єму визначає спектральну густину випромінювання $\rho(\nu, T)$.

Повний тілесний кут дорівнює 4π , тому на одиницю тілесного кута припадає густина енергії $\rho(\nu, T)/4\pi$, а потік енергії в межах тілесного кута $d\Omega$ дорівнює

$$dI = c \frac{\rho(\nu, T)}{4\pi} d\Omega,$$

де c – швидкість світла у вакуумі.

Це означає, що елемент поверхні ΔS стінки порожнини випромінює всередину тілесного кута $d\Omega$ під кутом θ до нормалі (рис. 3.3) потік енергії

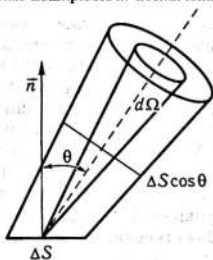


Рис. 3.3. До задачі 3.9

$$d\Phi_e = dI \Delta S \cos \theta = \frac{c\rho(\nu, T)}{4\pi} d\Omega \Delta S \cos \theta.$$

Потік енергії з одиниці площі дорівнює

$$\frac{d\Phi_e}{\Delta S} = \frac{c\rho(\nu, T)}{4\pi} d\Omega \cos \theta.$$

Ураховуючи, що $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ (азимутальний кут φ – це кут на площині ΔS), знаходимо спектральну випромінювальну здатність як потік енергії з одиниці площі поверхні в усіх напрямках:

$$E(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} \rho(\nu, T) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{c}{4} \rho(\nu, T).$$

Розділ 4

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ПРИНЦИПИ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

4.1. Макроскопічні та мікроскопічні стани макроскопічної системи

У передмові зазначалося, що статистична фізика, як і термодинаміка, вивчає макроскопічні системи (макросистеми), а її основним завданням є обчислення *макроскопічних параметрів (макропараметрів)*, що характеризують систему в цілому – тиску p , об'єму V , температури T тощо.

Сукупність макропараметрів визначає *макроскопічний стан (макростан)* системи.

Однак на відміну від термодинаміки, в якій обчислення макропараметрів ґрунтуються на використанні трьох її законів, термодинамічних функцій і дослідних даних, у статистичній фізиці це завдання розв'язується, виходячи з існування мікрочастинок, з яких складається макросистема, та на підставі їх властивостей і особливостей поведінки. У зв'язку з цим крім поняття макростану в статистичній фізиці вводиться ще поняття *мікроскопічного стану* системи.

Макросистема складається з мікрочастинок – атомів, молекул, йонів тощо, які мають квантові властивості, тому в принципі є *квантовою системою*, отже, її стан має визначитися хвильовою функцією [3]. Якщо система містить N частинок, кожна з яких має f ступенів вільності, хвильова функція повинна мати вигляд

$$\Psi = \Psi_{n_1, n_2, \dots, n_{fN}}(q_1, q_2, \dots, q_{fN}, t), \quad (4.1)$$

де n_1, n_2, \dots, n_{fN} – сукупність квантових чисел (*мікропараметрів*), кількість яких дорівнює числу ступенів вільності системи fN ; q_1, q_2, \dots, q_{fN} – координати частинок.

Хвильова функція (4.1), або набір квантових чисел n_1, n_2, \dots, n_{fN} , визначає *квантовий стан* макросистеми, який у статистичній фізиці називають *мікроскопічним станом*, або *мікростаном*.

Зрозуміло, що макропараметри залежать від мікропараметрів, тобто є їх функціями. З іншого боку, одним і тим самим значенням макропараметрів зазвичай відповідає значна кількість різних комбінацій квантових чисел n_i , тобто різних мікростанів.

Такі мікростани, тобто набори квантових чисел n_i , в яких може перебувати макросистема за заданих умов її існування (за заданих макропараметрів p, V, T, \dots), називають *доступними мікростанами*. Число доступних мікростанів макросистеми позначимо як Ω . Воно є мультиплікативною величиною і одним із ключових понять статистичної фізики, у зв'язку з чим потрібно знайти спосіб його обчислення.

4.2. Класична система. Фазовий простір

Розглянемо спочатку макроскопічну систему, до частинок якої застосовні координати та імпульси (див. [3]). Така система називається *класичною*. Якщо вона складається з N частинок, кожна з яких має f ступенів вільності, то матимемо fN координат q_1, q_2, \dots, q_{fN} і fN імпульсів p_1, p_2, \dots, p_{fN} , тобто $2fN$ мікропараметрів, сукупність яких визначає *мікростан класичної системи*.

Введемо тепер абстрактний $2fN$ -вимірний простір, уявні осі якого відповідають fN координатам і fN імпульсам. Такий абстрактний простір називається *фазовим простором* (Γ -простором) системи. В ньому мікростан класичної системи, тобто сукупність усіх координат та імпульсів, зобразиться точкою, яка називається *фазовою точкою*. В разі зміни мікростану фазова точка рухатиметься, описуючи *фазову траєкторію*.

За заданих макропараметрів фазова точка може рухатися лише в певній ділянці фазового простору, об'єм якого $\Delta\Gamma$ називатимемо *доступним фазовим об'ємом*. Він є класичним аналогом доступного числа мікростанів Ω квантової системи, тому між $\Delta\Gamma$ і Ω існує взаємозв'язок (див. п. 4.3).

Нескінченно малий (елементарний) об'єм фазового простору $d\Gamma$ є добутком диференціалів усіх координат та імпульсів, тобто

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{fN} dq_i dp_i, \quad (4.2)$$

тому

$$\Delta\Gamma = \int \prod_{i=1}^{fN} dq_i dp_i, \quad (4.3)$$

де інтеграл обчислюється в межах, які відповідають заданим умовам існування системи.

У випадку однієї частинки ($N=1$) фазовий простір позначимо як γ -простір. Якщо частинка має лише три просторові

ступені вільності ($f=3$), елементарний об'єм γ -простору позначимо

$$d\gamma_0 = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dV dV_p, \quad (4.4)$$

де $dV_p = dp_x dp_y dp_z$ – нескінченно малий об'єм простору імпульсів.

У сферичній системі координат

$$dV_p = p^2 dp d\Omega_T. \quad (4.5)$$

Тут $d\Omega_T$ – елементарний тілесний кут. Отже,

$$d\gamma_0 = p^2 dp dV d\Omega_T. \quad (4.6)$$

Формула (4.6) визначає доступний фазовий об'єм для частинки, яка міститься в об'ємі dV і має вектор імпульсу з модулем у межах від p до $p + dp$ та з напрямком у межах тілесного кута $d\Omega_T$.

У випадку, коли всі напрямки руху і всі координати частинки в об'ємі V рівноймовірні, її доступний фазовий об'єм дорівнюватиме

$$d\gamma = p^2 dp \int d\Omega_T \int dV = 4\pi p^2 V dp. \quad (4.7)$$

Якщо частинка нерелятивістська і має відмінну від нуля масу спокою m , то її кінетична енергія має вигляд

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Визначаючи p^2 і dp через ϵ і $d\epsilon$ та підставляючи їх значення в (4.7), знайдемо

$$d\gamma = 4\pi m \sqrt{2m\epsilon} V d\epsilon. \quad (4.8)$$

Тут $d\gamma$ – доступний фазовий об'єм для частинки з відмінною від нуля масою спокою, яка вільно рухається в об'ємі V і має кінетичну енергію від ϵ до $\epsilon + d\epsilon$.

У випадку безмасової частинки ($m=0$) вираз (4.8) незастосовний і слід користуватись формулою (4.7). Це стосується, зокрема, фотонів і фононів (див. п. 4.3).

Знайдемо тепер доступний фазовий об'єм для класичного ідеального газу, який складається з N атомів і міститься в об'ємі V . Для нього на підставі (4.2) та (4.4) можна записати

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i = \prod_{i=1}^N dV_i dV_{pi}. \quad (4.9)$$

Можна визначити фазовий об'єм, який відповідає всім можливим координатам та імпульсам атомів

$$\Gamma = \int \prod_{i=1}^N dV_i dV_{pi} = \prod_{i=1}^N \int dV_i \int \prod_{j=1}^N dV_{pj}. \quad (4.10)$$

Оскільки всі атоми рухаються в одному й тому самому об'ємі V ,

$$\prod_{i=1}^N \int dV_i = \prod_{i=1}^N V = V^N,$$

тому

$$\Gamma = V^N \int \prod_{j=1}^N dV_{pj}. \quad (4.11)$$

Внутрішня енергія ідеального одноатомного газу є сумою кінетичних енергій атомів, тобто

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2). \quad (4.12)$$

Із формули (4.12) дістанемо співвідношення

$$\sum_{i=1}^N (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) = 2mE, \quad (4.13)$$

з якого випливає, що проекція імпульсу довільного атома може змінюватися в межах від $-\sqrt{2mE}$ до $\sqrt{2mE}$. Справді, якщо припустити, що рухається лише один атом, наприклад уздовж осі x , а решта нерухомі, тоді $p_{xi}^2 = 2mE$, отже, $p_{xi} = \pm\sqrt{2mE}$. Крім того, співвідношення (4.13) визначає взаємозв'язок між імпульсами атомів, тоді як об'єм V для всіх атомів однаковий.

З іншого боку, формула (4.13) є рівнянням $3N$ -вимірної сферичної поверхні радіуса $R = \sqrt{2mE}$ в просторі імпульсів. Для порівняння нагадаємо, що рівняння сферичної поверхні радіуса R у тривимірному просторі має вигляд $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$.

Отже, інтеграл у (4.11) дорівнює об'єму $3N$ -вимірної сфери радіуса $R = \sqrt{2mE}$.

У випадку тривимірної сфери її об'єм дорівнює $\frac{4}{3}\pi R^3$, тобто пропорційний R^3 . Тоді за аналогією можна стверджувати, що об'єм $3N$ -вимірної сфери має бути пропорційним $R^{3N} = (2mE)^{3N/2}$, тобто пропорційним $E^{3N/2}$.

Обчислення коефіцієнта пропорційності потребує складніших розрахунків, які подано в задачі 4.14. На підставі її розв'язку можна записати цей коефіцієнт у вигляді

$$A_N = \frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)}, \quad (4.14)$$

де $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)$ – так звана гамма-функція Ейлера (див. дод. III), яку не слід плутати з фазовим об'ємом Γ .

Таким чином,

$$\int \prod_{j=1}^N dV_{pj} = A_N E^{\frac{3N}{2}},$$

отже,

$$\Gamma = A_N V^N E^{\frac{3N}{2}}. \quad (4.15)$$

Формула (4.15) визначає фазовий об'єм ідеального газу, енергія якого може змінюватися від 0 до E . Однак важливішим є випадок, коли енергія газу змінюється у вузькому інтервалі ΔE біля значення E ($\Delta E \ll E$). У цьому разі доступний фазовий об'єм дорівнює

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} \Delta E = \frac{3N}{2} A_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E. \quad (4.16)$$

4.3. Квазікласичне наближення

Макросистему, яка складається з мікрочастинок, класичною можна вважати лише наближено, за умови великих значень квантових чисел (п. 4.1). Проте навіть у цьому випадку слід враховувати квантові (хвильові) властивості мікрочастинок, які зумовлюють невизначеності координат та імпульсів. Інакше кажучи, слід враховувати співвідношення невизначеностей Гейзенберга [3], які в статистичній фізиці мають вигляд

$$\Delta q_i \Delta p_i = 2\pi\hbar. \quad (4.17)$$

Унаслідок невизначеності координат та імпульсів фазова точка, яка зображає в фазовому просторі мікростан, «розливається» в так звану *квантову комірку* з об'ємом

$$\Delta\Gamma_0 = \prod_{i=1}^N \Delta q_i \Delta p_i = \prod_{i=1}^N (2\pi\hbar) = (2\pi\hbar)^N, \quad (4.18)$$

тому мікростан зображається не фазовою точкою, а квантовою коміркою.

Тоді число доступних мікростанів Ω для макросистеми можна визначити за формулою

$$\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{\Delta\Gamma_0} = \frac{\Delta\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (4.19)$$

де $\Delta\Gamma$ – доступний фазовий об'єм.

Отже, врахування співвідношення невизначеностей дає можливість поєднати використання координат, імпульсів і фазового простору, тобто атрибутів класичної системи з квантовими властивостями мікрочастинок. Такий метод у статистичній фізиці називається *квазікласичним наближенням*.

Якщо макроскопічна система складається з N однакових частинок, слід врахувати також принцип тотожності, згідно з яким їх взаємні перестановки не змінюють квантового стану (мікростану). Число можливих взаємних перестановок частинок дорівнює $N!$, тому замість (4.19) слід записати

$$\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (4.20)$$

Підставивши у (4.20) замість $\Delta\Gamma$ вираз (4.16), дістанемо число доступних мікростанів для класичного одноатомного ідеального газу з енергією у вузькому інтервалі ΔE :

$$\Omega = \frac{3NA_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E}{2N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (4.21)$$

Формула (4.21) дає змогу оцінити число доступних мікростанів і показати, що воно надзвичайно велике.

З цією метою запишемо ΔE у вигляді $\Delta E = \eta E$, де $\eta \ll 1$, тоді

$$E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E = \eta E^{\frac{3N}{2}}.$$

У додатку III показано, що $\Gamma(N) = (N-1)!$, крім того згідно з формулою Стірлінга (дод. VII) за великих значень N $N! \approx (N/e)^N$, тому

$$A_N = \frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} = \frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} = \left(\frac{4\pi m e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Ураховуючи також, що для класичного ідеального газу $E = \frac{3}{2} Nk_0T$, $n_0 = \frac{N}{V}$, матимемо

$$\Omega = N\eta \left[\frac{(mk_0T)^{\frac{3}{2}}}{n_0 h^3} \right]^N. \quad (4.22)$$

Якщо $N \sim 10^{23}$, $m \sim 10^{-25}$ кг, $T \sim 300$ К, $n_0 \sim 10^{25}$ м⁻³, дістанемо $\Omega \sim 10^{10^{23}}$.

Множник η у цьому разі істотного значення не має.

Отриманий результат свідчить, що певному макроскопічному стану системи відповідає надзвичайно велике число різних мікроскопічних станів, тобто макростан реалізується дуже великим числом мікростанів.

Розглянемо число доступних мікростанів для однієї частинки. Якщо частинка має три ступені вільності, її фазовий простір шестивимірний, а об'єм квантової комірки згідно з (4.18) дорівнює

$$\Delta\gamma_0 = (2\pi\hbar)^3. \quad (4.23)$$

Тоді відповідно до (4.19) число доступних мікростанів частинки

$$dg_0 = \frac{d\gamma}{\Delta\gamma_0}, \quad (4.24)$$

де $d\gamma$ – доступний фазовий об'єм (4.7) або (4.8).

Якщо частинка має відмінну від нуля масу спокою m і кінетичну енергію в межах від ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, то згідно з (4.8)

$$dg_0 = \frac{4\pi m \sqrt{2m\epsilon} d\epsilon}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (4.25)$$

Ураховуючи спіни частинки l_s , вираз (4.25) слід помножити на число проєкцій спіну, яке дорівнює $2l_s + 1$. У підсумку замість (4.25) дістанемо число доступних мікростанів частинки зі спіном l_s і з кінетичною енергією ϵ в інтервалі $d\epsilon$ у вигляді

$$dg = aV\sqrt{\epsilon}d\epsilon, \quad (4.26)$$

де

$$a = \frac{m^{\frac{3}{2}}(2l_s + 1)}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}. \quad (4.27)$$

У випадку безмасової частинки (фотон, фонон тощо) після підстановки (4.7) у (4.24) результат слід домножити на число незалежних поляризацій частинки χ , яке для фотона дорівнює 2, а для фонона – 3. Тоді матимемо

$$dg = \frac{4\pi p^2 V dp}{(2\pi\hbar)^3} \chi = \frac{V\chi}{2\pi^2\hbar^3} p^2 dp. \quad (4.28)$$

4.4. Рівноважний стан у статистичній фізиці. Статистична ентропія

Як зазначалося в п.1.1, дослідні дані свідчать, що замкнена система з часом завжди переходить до рівноважного стану, в якому макропараметри залишаються сталими і мають однакові значення в усіх точках системи, а після переходу до стану рівноваги сама собою з нього не виходить. У термодинаміці це твердження називається першим постулатом. Проаналізуємо його з погляду мікроскопічної будови і подамо статистичне обґрунтування.

У замкненій системі всі доступні мікростани відповідають одній і тій самій енергії, тому цілком логічно припустити, що в рівноважному стані всі доступні мікростани рівноймовірні. І навпаки, якщо доступні мікростани замкненої системи нерівноймовірні, вона перебуває в нерівноважному стані. Проілюструємо ці твердження конкретним прикладом.

Розглянемо посудину об'ємом V , розділену перегородкою навпіл. Нехай в одній половині перебуває в рівноважному стані одноатомний ідеальний газ, що містить N молекул, а друга половина – вакуумна.

Згідно з (4.21) число доступних мікростанів газу пропорційне об'єму в степені N , тому в цьому випадку можна записати

$$\Omega_1 = B \left(\frac{V}{2}\right)^N,$$

де літерою B позначено всі інші множники. За умовою всі Ω_1 доступних мікростанів рівноймовірні.

Тепер уявімо, що перегородка миттєво видаляється. Тоді число доступних мікростанів дорівнюватиме $\Omega_2 = BV^N$, але в першу мить не всі вони рівноймовірні: ймовірність мікростанів, які відповідають заповненню газом всього об'єму V ще дорівнюватиме нулю. Тому відразу після видалення перегородки газ виявиться нерівноважним і почнеться його розширення у вакуум за постійної енергії. Через час релаксації τ газ заповнить вакуум, всі доступні мікростани стануть рівноймовірними, а газ перебуватиме у рівноважному стані.

Важливо, що в результаті встановлення рівноважного стану число доступних і рівноймовірних станів зростає надзвичайно сильно, а саме в $\Omega_2/\Omega_1 = 2^N$ разів ($N \sim 10^{23}$). Число нових мікростанів, які виникають у результаті розширення газу, дорівнює $\Delta\Omega = \Omega_2 - \Omega_1 = (2^N - 1)\Omega_1$ і є незрівнянно більшим від початкового числа мікростанів Ω_1 .

Наведений аналіз дає можливість відповісти на питання: чому, незважаючи на рівноймовірність нових і старих мікростанів, розширення газу має необоротний характер? Відповідь полягає в тому, що число нових мікростанів набагато більше за число старих, тому газ практично весь час перебуватиме в нових мікростанах, які відповідають заповненню ним усього об'єму V . Ймовірність самостиснення газу до початкового об'єму $V/2$ дорівнює $\Omega_1/\Omega_2 = 2^{-N}$, тобто фактично дорівнює нулю. До цього питання ми ще повернемося, аналізуючи другий закон термодинаміки (див. п. 5.3).

Зростання числа доступних мікростанів у процесі встановлення рівноважного стану можна розглядати як ознаку необоротності процесів у системі. Проте як сама кількість доступних мікростанів, так і її зростання визначаються занадто великими числами – порядку $10^{10^{23}}$. Крім того, число доступних мікростанів мультиплікативне, що також пов'язано з певними незручностями.

У зв'язку з цим введемо нову безрозмірну величину

$$\sigma = \ln \Omega, \quad (4.29)$$

яка адитивна, оскільки логарифм добутку дорівнює сумі логарифмів співмножників, і має чисельне значення порядку 10^{23} . У процесі встановлення рівноважного стану σ також зростає ($d\sigma > 0$), а в рівноважному стані має максимальне значення ($d\sigma = 0$), тобто загалом

$$d\sigma \geq 0. \quad (4.30)$$

Величина σ називається *статистичною ентропією*, а співвідношення (4.30) – *законом зростання ентропії*.

У випадку класичної системи слід користуватися квазікласичним наближенням (див. п. 4.3), тому згідно з (4.19) статистична ентропія має вигляд

$$\sigma = \ln \frac{\Delta\Gamma}{(2\pi\hbar)^{fN}}. \quad (4.31)$$

На підставі (4.21) і (4.29) запишемо статистичну ентропію класичного одноатомного ідеального газу:

$$\sigma = \ln \frac{3N A_N V^N E^{3N-1} \Delta E}{2N! (2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (4.32)$$

4.5. Статистична функція розподілу

Якщо система перебуває в рівноважному стані, її макроскопічні параметри, які в цьому випадку називаються термодинамічними, з часом не змінюються. Розглянемо їх статистичний зміст.

Термодинамічні параметри (тиск, об'єм, температура тощо) в принципі є вимірюваними величинами, тому в рівноважному стані незмінними в часі є вимірювані значення макроскопічних величин.

З іншого боку, завдяки взаємодіям координати та імпульси частинок, з яких складається система, або відповідні квантові числа, весь час і дуже швидко змінюються. Наприклад, молекула газу за звичайних умов має майже 10^{12} зіткнень за 1 с з іншими молекулами. Тому мікростан системи весь час і дуже швидко змінюється.

Проте макропараметри залежать від мікропараметрів, тобто від мікростану. Це означає, що миттєві значення макропараметрів також весь час і дуже швидко змінюються («дрижать») навколо певних середніх значень, якими і є вимірювані значення, тобто термодинамічні параметри мають зміст середніх статистичних значень, а мікропараметри системи змінюються в межах доступних мікростанів.

Якщо вимірюване значення деякого макропараметра позначити як F , то можна записати

$$F = \overline{F(t)} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} F(t) dt, \quad (4.33)$$

де $F(t)$ – миттєве значення параметра, Δt – проміжок часу, на якому виконується усереднення.

Однак миттєві значення $F(t)$ загалом змінюються хаотично, тому функція $F(t)$ невідома і обчислювати середні значення за формулою (4.33) неможливо. У зв'язку з цим Дж. Гіббс запропонував метод, згідно з яким усереднення за часом замінюється усередненням за статистичним ансамблем.

Статистичним ансамблем називається сукупність N_0 дуже великого числа ($N_0 \rightarrow \infty$) однакових систем («копій») даної сис-

теми), які перебувають в однакових макроскопічних станах, але їх мікростани змінюються незалежно, тому в кожний момент часу вони перебувають у різних мікростанах.

Припустимо спочатку, що системи ансамблю квантові, тобто їхні мікростани визначаються набором квантових чисел n_1, n_2, \dots, n_N , який позначатимемо як n , а можливі значення деякого параметра – як F_n .

Уявімо тепер, що ми зафіксували одночасно розподіл N_0 систем ансамблю за всіма доступними мікростанами і позначимо число систем в n -му мікростані як N_n .

Тоді відношення

$$w_n = \frac{N_n}{N_0}$$

визначить ймовірність виявити довільну систему ансамблю в мікростані n зі значенням макропараметра F_n , середнє значення якого (див. дод. I) дорівнює

$$\langle F \rangle = \sum_n F_n w_n. \quad (4.34)$$

Підсумовування в (4.34) виконується за всіма доступними мікростанами. Ймовірність мікростану w_n називається *статистичною функцією розподілу*. Вона є центральним поняттям статистичної фізики.

У випадку класичної системи мікростан визначається набором fN координат q_i та fN імпульсів p_i , який позначимо як (q, p) . Макропараметр $F(q, p)$ буде функцією координат та імпульсів. Тоді замість (4.34) слід записати

$$\langle F \rangle = \int F(q, p) dW(q, p), \quad (4.35)$$

де $dW(q, p)$ – ймовірність того, що фазова точка, яка зображає мікростан, міститься у фазовому об'ємі $d\Gamma$.

Враховуючи, що

$$dW(q, p) = \frac{dW(q, p)}{d\Gamma} d\Gamma = \rho(q, p) d\Gamma,$$

дістанемо

$$\langle F \rangle = \int F(q, p) \rho(q, p) d\Gamma, \quad (4.36)$$

де інтегрування виконується по всьому фазовому простору.

Функція $\rho(q, p)$ має зміст густини ймовірності мікростану у фазовому просторі і є статистичною функцією розподілу класичної системи.

Статистична функція розподілу (w_n або $\rho(q, p)$) нормується на одиницю:

$$\sum_n w_n = 1, \int \rho(q, p) d\Gamma = 1. \quad (4.37)$$

Величина $\langle F \rangle$ є середнім значенням параметра за статистичним ансамблем, а величина \bar{F} – середнім значенням за часом, тому виникає питання щодо їх співвідношення. В статистичній фізиці приймається, що $\langle F \rangle = \bar{F}$. Це твердження називається *ергодичною гіпотезою*. Тому надалі вважатимемо, що $\langle F \rangle$ і \bar{F} стосуються одного й того самого середнього значення.

У фазовому просторі статистичний ансамбль зображається фазовими точками, які розподілені з густиною, пропорційною в кожній точці значенню функції розподілу $\rho(q, p)$.

Унаслідок зміни мікростанів фазові точки мають рухатись уздовж фазових траєкторій. У випадку рівноважних систем статистична функція розподілу $\rho(q, p)$ від часу в явному вигляді не залежить ($d\rho/dt = 0$), тому рух фазових точок можна розглядати формально як стаціонарну течію «газу» і довести теорему Ліувілля (див. дод. IV), згідно з якою статистична функція розподілу уздовж фазових траєкторій не змінюється, тобто є інтегралом руху. Це означає, що вона повинна залежати від таких комбінацій координат q_i та імпульсів p_i , які також є інтегралами руху.

Крім того, функція розподілу – це мультиплікативна величина, тому що відповідно до теореми про добуток імовірностей (див. дод. I) для сукупності двох підсистем $\rho = \rho_1 \rho_2$, де ρ_1, ρ_2 – функції розподілу підсистем. Таким чином, $\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$, отже, логарифм статистичної функції розподілу має бути адитивним інтегралом руху.

У механіці є сім адитивних інтегралів руху, які залежать від координат та імпульсів: енергія $E(q, p)$, три проекції вектора імпульсу системи $\vec{P}(q, p)$ та три проекції вектора імпульсу системи $\vec{L}(q, p)$. Проте в статистичній фізиці рух системи як цілого не розглядається, тому $\ln \rho(q, p)$, отже, і функція розподілу $\rho(q, p)$ повинна залежати від енергії системи:

$$\rho(q, p) = \rho(E(q, p)). \quad (4.38)$$

Можна довести, що і у випадку квантової системи статистична функція розподілу залежить від енергії, тобто

$$w_n = w(E_n). \quad (4.39)$$

Із визначення макропараметрів як середніх статистичних значень випливає висновок про існування відхилень їх миттєвих значень від середніх, які називаються *флуктуаціями*.

Позначимо відхилення параметра F від середнього значення \bar{F} як

$$\Delta F = F - \bar{F}.$$

У різні моменти часу ці відхилення мають різні чисельні значення і різні знаки, отже, $\Delta \bar{F} = 0$. Тому мірою середнього значення відхилення слугує середньоквадратичне відхилення (див. дод. I), яке називається *середньоквадратичною флуктуацією*

$$\delta_F = \sqrt{(\Delta F)^2} = \sqrt{(F - \bar{F})^2} = \sqrt{\bar{F}^2 - (\bar{F})^2}. \quad (4.40)$$

Для оцінки флуктуації важливе значення має також *відносна флуктуація*

$$\eta_F = \frac{\delta_F}{\bar{F}}. \quad (4.41)$$

Якщо параметр F адитивний, можна записати

$$F = \sum_{i=1}^N f_i,$$

де f_i – величина F , віднесена до однієї частинки.

Тоді

$$\Delta F = \sum_{i=1}^N \Delta f_i,$$

отже,

$$(\Delta F)^2 = \left(\sum_i \Delta f_i \right)^2 = \sum_{i,j} \Delta f_i \Delta f_j = \sum_{i,j} \overline{\Delta f_i \Delta f_j}.$$

Відокремивши доданки з $j=i$ та доданки з $j \neq i$ і врахувавши, що за $j \neq i$

$$\overline{\Delta f_i \Delta f_j} = \overline{\Delta f_i} \overline{\Delta f_j} = 0,$$

дістанемо

$$(\Delta F)^2 = \sum_{i=1}^N (\Delta f_i)^2 \sim N.$$

Таким чином, $\delta_F \sim \sqrt{N}$. З іншого боку,

$$\bar{F} = \overline{\sum_i f_i} = \sum_i \bar{f}_i \sim N,$$

отже,

$$\eta_F \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.42)$$

Детальніше флуктуації розглянуто в розд. 8.

4.6. Мікроканонічний розподіл Гіббса

Для обчислення макропараметрів за допомогою формул (4.33) і (4.36) необхідно знати статистичну функцію розподілу $w_n = w(E_n)$ для квантових систем або $\rho = \rho(E)$ для класичних систем.

Знайдемо спочатку статистичну функцію розподілу для квантової замкненої системи.

Ідеально замкнені системи не існують, тому що повністю позбавитись від взаємодії системи з середовищем неможливо. Крім того, система не може мати лише абсолютно точне значення енергії також внаслідок співвідношення невизначеностей для енергії і часу.

У зв'язку з цим замкненою системою вважатимемо систему, енергія якої може змінюватися в дуже вузькому інтервалі значень від E до $E + \delta E$. Величина δE має бути дуже малою з погляду макроскопічної будови, зокрема, порівняно з повною енергією E або порівняно з точністю її вимірювання. Тому з погляду макроскопічної будови енергію E такої системи можна вважати постійною, а всі її доступні мікростани – рівноймовірними згідно з постулатом про рівноймовірність мікростанів з однаковою енергією.

Проте з погляду мікроскопічної будови величина δE має бути великою, значно більшою за відстань між сусідніми рівнями енергії. Тоді інтервалу δE відповідатиме дуже велике число рівнів, отже, і мікростанів.

Візьмемо тепер деякий рівень енергії E , який належить до інтервалу δE ($E \in \delta E$), і припустимо, що йому відповідає число квантових станів (мікростанів) $\Omega(E)$. Тоді повне число доступних мікростанів для інтервалу енергії δE можна записати як

$$\Omega_0 = \sum_{E \in \delta E} \Omega(E). \quad (4.43)$$

Всі ці мікростани рівномірні, тому ймовірність кожного з них дорівнює $1/\Omega_0$, а ймовірність довільного мікростану з числа тих, які відповідають енергії E , дорівнює

$$w(E) = \frac{1}{\Omega_0} \Omega(E) = C \Omega(E), \quad C = \frac{1}{\Omega_0} = \text{const}, \quad (4.44)$$

тобто пропорційна числу мікростанів $\Omega(E)$.

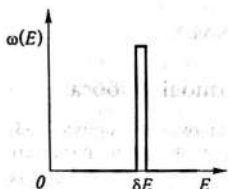


Рис. 4.1. Графік мікроканонічного розподілу

Формула (4.44) називається *мікроканонічним розподілом* Гіббса для квантової системи. Графік мікроканонічного розподілу схематично зображено на рис. 4.1.

У випадку класичної системи інтервалу енергії δE у фазовому просторі відповідає доступний фазовий об'єм $\Delta \Gamma$, тому статистична функція розподілу має вигляд

$$\rho = \frac{1}{\Delta \Gamma},$$

а ймовірність мікростану, фазова точка якого міститься в об'ємі $d\Gamma$, дорівнює

$$dW = \frac{d\Gamma}{\Delta \Gamma} = \frac{1}{\Delta \Gamma} d\Gamma dE. \quad (4.45)$$

Легко бачити, що мікроканонічний розподіл нормується на одиницю. Для квантової системи з (4.43) і (4.44) випливає, що

$$\sum_E w(E) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_E \Omega(E) = \frac{1}{\Omega_0} \Omega_0 = 1,$$

а для класичної системи на підставі (4.45) дістанемо

$$\int dW = \frac{1}{\Delta \Gamma} \int d\Gamma = \Delta \Gamma \cdot \frac{1}{\Delta \Gamma} = 1.$$

У граничному випадку класичної ідеально замкненої системи, що має енергію $E = E_0 = \text{const}$, фазові точки, які відповідають умові $E(q, p) = E_0$, утворюють у фазовому просторі гіперповерхню. Оскільки можливі лише мікростани з енергією E_0 , статистичну функцію розподілу (мікроканонічний розподіл) можна записати у вигляді

$$\rho(q, p) = \text{const} \delta(E(q, p) - E_0), \quad (4.46)$$

де $\delta(E - E_0)$ – дельта-функція Дірака (див. дод. V).

4.7. Канонічний розподіл Гіббса

Розглянутий у п. 4.6 мікроканонічний розподіл стосується замкнених систем, але з практичного погляду значно важливішим є випадок, коли система обмінюється енергією із середовищем, яке умовно називається *термостатом*. Термостат разом із досліджуваною системою утворюють велику систему, яка вважається замкнутою і рівноважною. Отже, досліджувана система є малою підсистемою великої замкненої системи.

Позначимо енергію замкненої системи як E , а енергію підсистеми – як ϵ . Тоді, нехтуючи енергією взаємодії підсистеми з термостатом, енергію термостата можна записати у вигляді $E - \epsilon$.

Запишемо мікроканонічний розподіл для підсистеми і термостата разом згідно з (4.44):

$$w = C\Omega(E).$$

Ураховуючи, що на підставі мультиплікативності числа доступних мікростанів

$$\Omega(E) = \Omega(\epsilon)\Omega_0(E - \epsilon),$$

де $\Omega(\epsilon)$ – число доступних мікростанів підсистеми, а $\Omega_0(E - \epsilon)$ – число доступних мікростанів термостата, дістанемо

$$w(\epsilon) = C\Omega(\epsilon)\Omega_0(E - \epsilon). \quad (4.47)$$

Тут ураховано, що енергію E замкненої системи можна вважати постійною (див. п. 4.6), тоді як енергію підсистеми ϵ вважаємо змінною.

Нормуючи ймовірність (4.47), матимемо

$$\sum_{\epsilon} w(\epsilon) = C \sum_{\epsilon} \Omega(\epsilon)\Omega_0(E - \epsilon) = 1,$$

отже,

$$w(\epsilon) = \frac{\Omega(\epsilon)\Omega_0(E - \epsilon)}{\sum_{\epsilon} \Omega(\epsilon)\Omega_0(E - \epsilon)}. \quad (4.48)$$

Ентропія термостата згідно з (4.29) дорівнюватиме

$$\sigma(E - \epsilon) = \ln \Omega_0(E - \epsilon),$$

тому

$$\Omega_0(E - \epsilon) = e^{\sigma(E - \epsilon)}.$$

За умови $\epsilon \ll E$, отже, ентропію $\sigma(E - \epsilon)$ можна розвинути в ряд за степенями ϵ і обмежитися першими двома доданками:

$$\sigma(E - \epsilon) \approx \sigma(E) - \epsilon \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\epsilon=0}$$

У такий спосіб знаходимо

$$\Omega_0(E - \varepsilon) = e^{\sigma(E)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}, \quad (4.49)$$

де застосовано позначення

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\varepsilon=0}. \quad (4.50)$$

Після підстановки (4.49) у (4.46) остаточно дістанемо

$$w(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}}. \quad (4.51)$$

Розподіл (4.51) ймовірності мікростанів системи в термостаті за енергіями називається *канонічним розподілом Гіббса*, а параметр θ – *модулем канонічного розподілу* (його зміст розглянуто в п. 5.1).

Функція $w(\varepsilon)$ – це ймовірність довільного мікростану з числа тих, що мають енергію ε , тобто з числа $\Omega(\varepsilon)$ мікростанів. Число мікростанів $\Omega(\varepsilon)$ є числом різних квантових станів, які мають однакову енергію ε , тому легко зрозуміти, що ймовірність одного певного квантового стану дорівнює

$$w(\varepsilon_{\alpha}) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{\alpha}}{\theta}}}{\sum_{\alpha} e^{-\frac{\varepsilon_{\alpha}}{\theta}}}, \quad (4.52)$$

де α – індекс квантового стану.

Формула (4.52) визначає розподіл за квантовими станами.

Знаменник канонічного розподілу (4.51)

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \quad (4.53)$$

називається *статистичною сумою* (або функцією станів). Ця сума, як переконаємося пізніше, відіграє в статистичній фізиці й термодинаміці важливу роль: за її допомогою безпосередньо обчислюються термодинамічні параметри системи. Для обчислення статистичної суми необхідно знати енергетичний спектр і кратність виродження $\Omega(\varepsilon)$ рівнів енергії системи.

На підставі формули (4.21) можна стверджувати, що загалом $\Omega(\varepsilon) \sim \varepsilon^{\alpha N}$, де α – близький до одиниці коефіцієнт, а $N \sim 10^{23}$.

Тому число доступних мікростанів $\Omega(\epsilon)$ зі зростанням енергії ϵ збільшується надзвичайно швидко.

Функція $e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}$ зі збільшенням ϵ дуже швидко зменшується. Тому добуток

$\Omega(\epsilon)e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}$ відмінний від нуля в надзвичайно вузькому інтервалі енергії, а його графік має вигляд дуже гострого і вузького піка, який неможливо зобразити в жодному масштабі. Схематично графік канонічного розподілу зображено на рис. 4.2.

З порівняння рис. 4.2 і 4.1 випливає висновок щодо неістотних розбіжностей між мікроканонічним і канонічним розподілами Гіббса.

Максимуму кривої на рис. 4.2 відповідає найімовірніша енергія ϵ_H , а пік настільки вузький, що за $\epsilon \neq \epsilon_H$ $w(\epsilon) = 0$, тобто

$$w(\epsilon) = \delta_{\epsilon, \epsilon_H}, \quad (4.54)$$

де $\delta_{\epsilon, \epsilon_H}$ – дельта-символ Кронекера:

$$\delta_{\epsilon, \epsilon_H} = \begin{cases} 1 & (\epsilon = \epsilon_H), \\ 0 & (\epsilon \neq \epsilon_H). \end{cases}$$

Унаслідок співвідношення (4.54) середнє значення енергії системи в термостаті ϵ збігається з найімовірнішими значеннями ϵ_H :

$$\bar{\epsilon} = \sum_{\epsilon} \epsilon w(\epsilon) = \sum_{\epsilon} \epsilon \delta_{\epsilon, \epsilon_H} = \epsilon_H. \quad (4.55)$$

Із виразу (4.54) випливає важливий висновок, який полягає в тому, що для середнього значення величини, яка є функцією енергії системи ϵ , виконується співвідношення

$$\bar{F} = \sum_{\epsilon} F(\epsilon) w(\epsilon) = \sum_{\epsilon} F(\epsilon) \delta_{\epsilon, \epsilon_H} = F(\epsilon_H) = F(\bar{\epsilon}). \quad (4.56)$$

Крім того, на підставі (4.56) статистичну суму (4.53) можна записати у вигляді

$$Z = \sum_{\epsilon} \Omega(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \approx \Omega(\bar{\epsilon}) e^{-\frac{\bar{\epsilon}}{\theta}}. \quad (4.57)$$

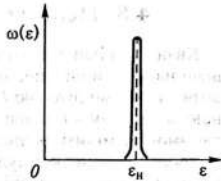


Рис. 4.2. Схематичний графік канонічного розподілу Гіббса

4.8. Перехід до класичної статистики

Квантові рівні енергії макроскопічних систем зазвичай розміщені настільки щільно, що енергію системи в термостаті, яку тут позначатимемо літерою E , можна вважати величиною не перервною, а систему – класичною (в квазікласичному наближенні). Це дає змогу замінити обчислення сум за енергіями на інтегрування за координатами та імпульсами. У зв'язку з цим здійснимо перехід від квантового канонічного розподілу Гіббса (4.51) до класичного канонічного розподілу.

Статистична фізика, яка ґрунтується на класичному канонічному розподілі Гіббса, називається *класичною статистикою*.

Запишемо спочатку на підставі (4.51) ймовірність мікростану, енергія якого міститься у вузькому інтервалі від E до $E + \Delta E$. Якщо ΔE – достатньо мала величина, експонента $\exp\left(-\frac{E}{\theta}\right)$ у межах від E до $E + \Delta E$ має приблизно однакове значення. Число доступних мікростанів, які відповідають інтервалу енергії ΔE , позначимо як $\Delta\Omega(E)$. Тоді згідно з (4.51) запишемо цю ймовірність:

$$\Delta W = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta\Omega(E)}{\sum_E e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta\Omega(E)}$$

Перейшовши від ΔE і $\Delta\Omega(E)$ до фізично нескінченно малих величин dE і $d\Omega(E)$, дістанемо

$$dW = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega(E)}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega(E)} \quad (4.58)$$

Якщо система складається з однакових частинок, на підставі (4.20) можна записати

$$d\Omega(E) = \frac{d\Gamma(E)}{N!(2\pi\hbar)^{fN}} \quad (4.59)$$

Після підстановки (4.59) у (4.58) знайдемо *канонічний розподіл Гіббса для класичної системи*:

$$dW = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma} \quad (4.60)$$

Класичний канонічний розподіл Гіббса (4.60) визначає ймовірність того, що енергія системи дорівнює E , а фазова точка, яка зображає її мікростан, міститься в елементі об'єму фазового простору $d\Gamma$.

Знаменник класичного канонічного розподілу, тобто інтеграл

$$Z = \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma, \quad (4.61)$$

називається *статистичним інтегралом*.

Переходячи до класичної статистики, замість (4.53) слід записати (див. (4.58)):

$$Z = \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega(E),$$

тоді з урахуванням (4.59) дістанемо формулу для обчислення статистичної суми у випадку класичної системи (в квазікласичному наближенні)

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{fN}} \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\Gamma. \quad (4.62)$$

Із розподілу (4.60) впливає вираз *класичної статистичної функції розподілу*

$$\rho(E) = \frac{dW}{dE} = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{d\Gamma}{dE}}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}. \quad (4.63)$$

За допомогою міркувань, використаних у п. 4.7, легко довести, що графік функції розподілу (4.63) має такий самий вигляд, як і графік на рис. 3.5 (див. задачу 4.12).

Задачі до розділу 4

4.1. Деяка система може з однаковою ймовірністю перебувати в N станах. Яка ймовірність перебування системи в одному з цих станів?

Відповідь. $w = \frac{1}{N}$.

4.2. Припустимо, що під час кидання гральної кості всі сторони випадають з однаковою ймовірністю. Знайти ймовірність випадання шістки один раз у випадку кидання п'яти таких костей.

Розв'язання. Під час одного кидання кості ймовірність випадання шістки дорівнює $\frac{1}{6}$, а ймовірність не випадання дорівнює $1 - \frac{1}{6} = \frac{5}{6}$. Оскільки всіх кидань п'ять, шукана ймовірність дорівнює

$$5 \cdot \frac{1}{6} \left(\frac{5}{6}\right)^4 = \left(\frac{5}{6}\right)^5 = 0,4.$$

4.3. Математичний маятник здійснює гармонічні коливання за законом

$$\varphi = \varphi_0 \cos \frac{2\pi}{T} t; \quad T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

Знайти ймовірність того, що в разі вимірювання відхилення воно виявиться в межах від φ до $\varphi + d\varphi$.

Розв'язання. Протягом періоду T відхилення двічі потрапляє в інтервал $d\varphi$, тому шукана ймовірність дорівнює

$$dw = \frac{2dt}{T},$$

де dt – час перебування відхилення в інтервалі $d\varphi$, тобто

$$dt = \left| \frac{d\varphi}{\omega} \right|.$$

Тут ω – кутова швидкість:

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{2\pi}{T} \varphi_0 \sin \frac{2\pi}{T} t.$$

Отже,

$$dw = \frac{2dt}{T} = \frac{d\varphi}{\pi \varphi_0 \sin \frac{2\pi}{T} t}.$$

Оскільки

$$\sin \frac{2\pi}{T} t = \sqrt{1 - \cos^2 \frac{2\pi}{T} t} = \sqrt{1 - \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2} = \frac{1}{\varphi_0} \sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2},$$

дістанемо

$$dw = \frac{d\varphi}{\pi \sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}}.$$

4.4. Знайти фазову траєкторію для частинки з масою m , яка рухається вздовж осі x за інерцією зі швидкістю v .

В і д п о в і д ь. Пряма, паралельна осі x , $p = mv = \text{const}$.

4.5. Знайти рівняння фазової траєкторії для лінійного гармонічного осцилятора.

Розв'язання. Мікростан частинки, яка здійснює гармонічні коливання вздовж осі x , характеризується координатою x та імпульсом $p = m\dot{x}$. Тому фазовий простір лінійного гармонічного осцилятора двовимірний, а рівняння фазової траєкторії – це рівняння, що пов'язує між собою x та p .

Ураховуючи, що $x = A \cos \omega t$, знаходимо $p = -A\omega \sin \omega t$, тоді, зважаючи, що $\sin^2 \omega t + \cos^2 \omega t = 1$, дістанемо

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{p^2}{m^2 \omega^2 A^2} = 1.$$

Отже, фазова траєкторія лінійного гармонічного осцилятора є еліпсом з півосьми $a = A$, $b = m\omega A$.

4.6. Обчислити об'єм фазового простору, який припадає на один квантовий стан лінійного гармонічного осцилятора.

Розв'язання. Фазова траєкторія лінійного гармонічного осцилятора (див. задачу 4.5) є еліпсом з великою $a = A$, і малою $b = m\omega A$ півосями, де A – амплітуда коливань осцилятора.

Площа еліпса дорівнює

$$\Delta\gamma = \pi ab = \pi m\omega A^2.$$

Енергія осцилятора

$$\epsilon = \frac{1}{2} m\omega^2 A^2,$$

тому

$$A^2 = \frac{2\epsilon}{m\omega^2}.$$

Отже,

$$\Delta\gamma = \pi m\omega A^2 = \frac{2\pi\epsilon}{\omega}.$$

Площа еліпса $\Delta\gamma$ є «об'ємом» двовимірного фазового простору осцилятора з енергією від 0 до ϵ .

Згідно з умовою квантування енергії осцилятора

$$\epsilon = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right); \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

енергії ϵ відповідає число квантових станів

$$n = \frac{\epsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2},$$

тому на один квантовий стан в середньому припадає фазовий об'єм

$$\Delta\gamma_0 = \frac{\Delta\gamma}{n} = \frac{2\pi\epsilon}{\omega\left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)} = \frac{2\pi\hbar}{1 - \frac{\hbar\omega}{2\epsilon}}.$$

За $\epsilon \gg \hbar\omega$ $\Delta\gamma_0 = 2\pi\hbar$, що узгоджується з (4.18).

4.7. Знайти рівняння фазової траєкторії для частинки з масою m , яка рухається вздовж осі x під дією постійної сили F , якщо в початковий момент ($t = 0$) $x_0 = 0$, $v_0 = 0$.

Розв'язання. З умови задачі випливає, що координата частинки визначається за формулою

$$x = \frac{at^2}{2} = \frac{Ft^2}{2m},$$

а імпульс – за формулою

$$p = mv = mat = Ft.$$

Виключивши з обох формул час t , знаходимо

$$p^2 = 2mFx,$$

отже, фазова траєкторія є параболою.

4.8. Знайти і зобразити графічно фазову траєкторію для частинки з масою m та електричним зарядом $-e$, яка рухається під дією кулонівської сили притягання до нерухомого заряду $+e_1$. Початкова відстань між зарядами r_0 , а початкова швидкість частинки $v_0 = 0$.

Розв'язання. Згідно з умовою задачі рух частинки відбувається вздовж або проти радіуса-вектора частинки F , тому рівняння фазової траєкторії є залежністю імпульсу p від r .

Ураховуючи, що сила взаємодії між зарядами згідно із законом Кулона

$$F = \frac{-ee_1}{4\pi\epsilon_0 r^2},$$

рівняння руху частинки має вигляд

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{-ee_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

або

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{k}{r^2}, \quad (2)$$

де

$$k = \frac{ee_1}{4\pi\epsilon_0 m}. \quad (3)$$

Рівняння (2) інтегрується зниженням його порядку заміною

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dr} \frac{dv}{dt} = v \frac{dv}{dr}.$$

У результаті матимемо рівняння

$$v \frac{dv}{dr} = -\frac{k}{r^2},$$

з якого після відокремлення змінних знаходимо

$$\frac{1}{2} v^2 = \frac{k}{r} + C.$$

З початкових умов випливає, що $C = -k/r_0$, тому

$$\frac{1}{2} v^2 = \frac{k}{r} - \frac{k}{r_0},$$

отже,

$$v = \pm \sqrt{2k \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)}.$$

Остаточно

$$p = mv = \pm \sqrt{2km^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)} = \pm \sqrt{\frac{ee_1 m}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)}. \quad (4)$$

Рівняння (4) є рівнянням шуканої фазової траєкторії, графічне зображення якої подано на рис. 4.3.

На рис. 4.3 нижня гілка відповідає руху частинки в напрямку до заряду e_1 , починаючи з відстані $r = r_0$, а верхня гілка відповідає руху частинки від заряду e_1 до точки $r = r_0$.

Умові задачі відповідає нижня гілка на рис. 4.3.

4.9. Знайти об'єм фазового простору для релятивістської частинки з енергією від 0 до ϵ .

Розв'язання. Згідно з (4.7) доступний фазовий об'єм для частинки з імпульсом від p до $p + dp$ дорівнює

$$d\gamma = 4\pi p^2 V dp. \quad (1)$$

Зв'язок між енергією ϵ релятивістської частинки та її імпульсом p встановлюється формулою теорії відносності

$$\epsilon^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2. \quad (2)$$

Визначивши з (2) імпульс p та диференціал dp і підставивши їх значення в (1), матимемо рівняння

$$d\gamma = \frac{4\pi V}{c^3} \sqrt{\epsilon^2 - m_0^2 c^4} \epsilon d\epsilon,$$

з якого дістанемо

$$\gamma(\epsilon) = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{\epsilon^2}{c^2} - m_0^2 c^4 \right).$$

4.10. Знайти число квантових станів фотона з частотою в інтервалі від ω до $\omega + d\omega$.

Розв'язання. Імпульс фотона $p = \hbar\omega/c$, а число його незалежних поляризацій дорівнює 2, тому згідно з (4.28)

$$dg = \frac{V\chi}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 dp = \frac{\omega^2 V d\omega}{\pi^2 c^3}.$$

4.11. Знайти число квантових станів акустичного фонуна в ізотропному кристалі для інтервалу частоти від ω до $\omega + d\omega$.

Розв'язання. В ізотропному кристалі є одна гілка акустичних поздовжніх фонуновів зі швидкістю поширення v_1 і дві гілки поперечних фонуновів із взаємно перпендикулярними поляризаціями зі швидкістю поширення v_2 . Враховуючи, що для фонуновів $p = \hbar\omega/v$ та використовуючи (4.28), дістанемо

$$dg = \frac{\omega^2 V d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_1^2} + \frac{2}{v_2^2} \right).$$

4.12. Обгрунтувати вигляд графіка класичної функції розподілу

$$\rho(E) = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{d\Gamma}{dE}}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}. \quad (1)$$

Розв'язання. З рівняння (4.15) випливає, що $\Gamma = E^{\alpha N}$, де α – коефіцієнт порядку одиниці, тому

$$\frac{d\Gamma}{dE} = E^{\alpha N - 1}.$$

Оскільки N дуже велике число ($N = 10^{23}$), доходимо висновку, що із зростанням енергії E похідна (2) зростає надзвичайно швидко.

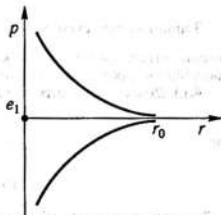


Рис. 4.3. До задачі 4.8

З іншого боку, експонента $\exp\left(-\frac{E}{\theta}\right)$ зі зростанням енергії E дуже швидко зменшується, тому чисельник в (1) є функцією, графік якої має вигляд надзвичайно вузького піка, зображеного на рис. 4.2.

4.13. Довести, що ентропію системи в термостаті можна записати у вигляді

$$\sigma = -\ln \rho(\bar{\epsilon}),$$

де

$$\rho(\epsilon) = \frac{w(\epsilon)}{\Omega(\epsilon)} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}$$

– ймовірність певного мікростану системи з енергією E .

Розв'язання. Запишемо канонічний розподіл Гіббса у вигляді

$$w(\epsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \Omega(\epsilon) = \rho(\epsilon) \Omega(\epsilon).$$

З умови нормування ймовірності $w(\epsilon)$ випливає, що

$$\sum_{\epsilon} w(\epsilon) = \frac{1}{Z} \sum_{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \Omega(\epsilon) = \sum_{\epsilon} \rho(\epsilon) \Omega(\epsilon) = 1.$$

Функція $w(\epsilon)$ має різкий максимум за $\epsilon = \bar{\epsilon}$, тому

$$\sum_{\epsilon} w(\epsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\bar{\epsilon}}{\theta}} \Omega(\bar{\epsilon}) = \rho(\bar{\epsilon}) \Omega(\bar{\epsilon}) = 1,$$

тоді ентропію σ можна записати так:

$$\sigma = \ln \Omega(\bar{\epsilon}) = \ln \frac{1}{\rho(\bar{\epsilon})} = \ln Z + \frac{\bar{\epsilon}}{\theta}. \quad (1)$$

З іншого боку,

$$\ln \frac{1}{\rho(\epsilon)} = -\sum_{\epsilon} w(\epsilon) \ln \rho(\epsilon) = \sum_{\epsilon} w(\epsilon) \left(\ln Z + \frac{\epsilon}{\theta} \right) = \ln Z + \frac{\bar{\epsilon}}{\theta}. \quad (2)$$

Порівнюючи (1) і (2), дістанемо

$$\sigma = -\ln \rho(\bar{\epsilon}).$$

4.14. Знайти об'єм V_n n -вимірної кулі, тобто об'єм області $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2$.

Розв'язання. Об'єм тривимірної кулі, тобто об'єм області $x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2$, дорівнює $V_3 = C_3 R^3$, де $C_3 = \frac{4}{3}\pi$, тому можна записати

$$V_n = C_n R^n. \quad (1)$$

Для того щоб знайти коефіцієнт C_n , обчислимо інтеграл

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dV_n(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (2)$$

двома способами: ліву частину в сферичних координатах, а праву – в декартових прямокутних координатах.

Права частина є n -кратним інтегралом Пуассона (VI.6), тому

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2+x_2^2+\dots+x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^n = \pi^{\frac{n}{2}}. \quad (3)$$

З рівняння (1) випливає, що

$$dV_n(r) = nC_n r^{n-1} dr,$$

отже, ліву частину в (2) можна записати у вигляді

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dV_n(r) = nC_n \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr,$$

а ввівши нову змінну $y = r^2$, матимемо

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dV_n(r) = \frac{1}{2} nC_n \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n}{2}-1} dy.$$

Узявши, нарешті, до уваги визначення гамма-функції Ейлера (III.1), дістанемо

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dV_n(r) = \frac{1}{2} nC_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right). \quad (4)$$

Порівнявши праві частини в (3) і (4), знаходимо

$$C_n = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{n\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)},$$

отже,

$$V_n = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}} R^n}{n\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} = \frac{\pi^{\frac{n}{2}} R^n}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)}.$$

Тут ураховано, що за цілих додатних N $\Gamma(N) = (N-1)!$

Розділ 5

СТАТИСТИЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

5.1. Статистична температура. Принцип Больцмана

Переходячи до статистичного аналізу та обґрунтування понять і законів термодинаміки, насамперед визначимо зміст і властивості модуля канонічного розподілу θ .

Згідно з (4.50) він уводиться співвідношенням

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\epsilon=0}, \quad (5.1)$$

$= \sigma(E - \epsilon)$ – статистична ентропія термостата; E – енергія замкненої системи, ϵ – енергія виділеної підсистеми замкненої системи. θ , параметр θ характеризує властивості термостата, з яким система перебуває в стані рівноваги, тобто θ є характеристикою важкої макроскопічної системи. канонічного розподілу Гіббса (4.51)

$$w(\epsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \Omega(\epsilon),$$

$$= Z(\theta) = \sum_{\epsilon} \Omega(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} - \text{статистична сума (4.53), впливає,}$$

θ – істотно додатна величина ($\theta > 0$), інакше зі зростанням θ її θ не обмежено зростала б імовірність мікростану.

Покажемо, що параметр θ характеризує стан рівноваги.

Розглянемо дві рівноважні підсистеми, що мають енергії ϵ_1 і ϵ_2 , в термостатах з модулями канонічного розподілу θ_1 і θ_2 , канонічні розподіли Гіббса для яких

$$w_1(\epsilon_1) = \frac{\Omega_1(\epsilon_1)}{Z_1(\theta_1)} e^{-\frac{\epsilon_1}{\theta_1}};$$

$$w_2(\epsilon_2) = \frac{\Omega_2(\epsilon_2)}{Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\epsilon_2}{\theta_2}}.$$

Надамо їм можливість обміну енергією за рахунок слабкої взаємодії і розглядатимемо як одну об'єднану підсистему з енергією $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (енергією взаємодії нехтуємо). Тоді ймовірність мікростану об'єднаної підсистеми, згідно з теоремою про добуток імовірностей (див. дод. I), можна записати як

$$w(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = w_1(\varepsilon_1)w_2(\varepsilon_2) = \frac{\Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2)}{Z_1(\theta_1)Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1} - \frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}. \quad (5.2)$$

Унаслідок мультиплікативності числа доступних мікростанів

$$\Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2) = \Omega(\varepsilon_1 + \varepsilon_2),$$

крім того,

$$\begin{aligned} Z_1(\theta_1)Z_2(\theta_2) &= \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1} - \frac{\varepsilon_2}{\theta_2}} = \\ &= \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \Omega(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1} - \frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}. \end{aligned}$$

Таким чином, дістанемо

$$w(\varepsilon) = w(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \frac{\Omega(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \Omega(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1} - \frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1} - \frac{\varepsilon_2}{\theta_2}}. \quad (5.3)$$

Припустимо, що $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, тоді (5.3) набуває вигляду канонічного розподілу Гіббса:

$$w(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon)}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}.$$

Це означає, що об'єднана підсистема перебуває в рівноважному стані. У випадку $\theta_1 \neq \theta_2$ функція розподілу (5.3) не має вигляду канонічного розподілу, тому об'єднана підсистема буде нерівноважною. З наведених міркувань випливає, що умовою рівноваги є рівність параметрів θ , отже, θ має зміст температури (див. п. 1.3) і називається *статистичною температурою*.

Якщо макроскопічна підсистема перебуває в рівновазі з термостатом, її температура дорівнює температурі термостата й аналогічно (5.1) обчислюється за формулою

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}. \quad (5.4)$$

Розглянемо тепер дві системи з енергіями E_1 і E_2 та ентропіями $\sigma_1(E_1)$, $\sigma_2(E_2)$, які утворюють замкнену систему з енергією $E = E_1 + E_2 = \text{const}$ (енергією взаємодії нехтуємо).

Ентропія замкненої системи дорівнює

$$\sigma(E) = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2),$$

отже,

$$\delta \sigma = \delta \sigma_1 + \delta \sigma_2 = \frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1} \delta E_1 + \frac{\partial \sigma_2}{\partial E_2} \delta E_2 + \frac{1}{\theta_1} \delta E_1 + \frac{1}{\theta_2} \delta E_2.$$

З умови $\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 = 0$ випливає, що $\delta E_2 = -\delta E_1$, тому

$$\delta \sigma = \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right) \delta E_1.$$

Якщо замкнена система рівноважна, то $\sigma = \sigma_{\text{max}}$, $\delta \sigma = 0$ і $\theta_1 = \theta_2$. У випадку, коли замкнена система нерівноважна, $\delta \sigma > 0$ (див. (4.30)), отже,

$$\left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right) \delta E_1 > 0.$$

За $\theta_1 < \theta_2$ $\delta E_1 > 0$, а за $\theta_1 > \theta_2$, $\delta E_1 < 0$, тобто система з нижчою температурою отримує енергію від системи з вищою температурою, що узгоджується з п. 1.3.

Відповідно до (5.1) статистична температура є функцією енергії, хоча частіше використовується зворотний зв'язок $E = E(\theta)$. Визначимо його для класичного одноатомного ідеального газу, статистична ентропія якого згідно з (4.32) має вигляд

$$\sigma = \ln \Omega = \ln \frac{3N A_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E}{2N! (2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (5.5)$$

тому

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial E} = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{E}. \quad (5.6)$$

Нехтуючи в (5.6) одиницею порівняно з $\frac{3N}{2}$, знаходимо

$$\theta = \frac{2}{3} \frac{E}{N}, \quad (5.7)$$

або

$$E = \frac{3}{2} N \theta. \quad (5.8)$$

Ототожнюючи енергію E з внутрішньою енергією класичного одноатомного ідеального газу, відомою з курсу загальної фізики,

$$U = \frac{3}{2} N k_0 T, \quad (5.9)$$

де k_0 – стала Больцмана, дістанемо взаємозв'язок статистичної і термодинамічної температури

$$\theta = k_0 T. \quad (5.10)$$

З основного рівняння термодинаміки (2.3) випливає, що

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad (5.11)$$

де U – внутрішня енергія; S – термодинамічна ентропія системи.

Порівнюючи (5.11) з визначенням статистичної температури

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$$

та враховуючи, що $E = U$, $\theta = k_0 T$, знаходимо співвідношення між статистичною та термодинамічною ентропіями:

$$S = k_0 \sigma. \quad (5.12)$$

Оскільки $\sigma = \ln \Omega$, замість (5.12) можна записати

$$S = k_0 \ln \Omega. \quad (5.13)$$

Число доступних мікростанів Ω (інші назви – число квантових станів, кратність виродження рівня енергії E , статистична вага мікростану) можна розглядати як число способів реалізації певного макроскопічного стану (з енергією E , ентропією S і т. д.). Тому формула (5.13) визначає зв'язок між статистичною фізикою та термодинамікою і називається *принципом Больцмана*. Больцман виявив його у 1872 р., використовуючи методи класичної фізики. Не зупиняючись на них, зауважимо, що Больцман застосував метод, який нагадує метод квантових комірок, і отримав формулу

$$S = k_0 \ln W_T, \quad (5.14)$$

в якій W_T – число способів реалізації макростану, яке Планк назвав *термодинамічною ймовірністю* і яке є аналогом числа доступних мікростанів Ω .

Зі зниженням температури зменшується і внутрішня енергія системи, але існує деяке її мінімальне значення $E = E_{\min}$. Оскільки похідна функції в мінімумі повинна дорівнювати нулю, знаходимо

$$\theta_{\min} = \left(\frac{\partial E}{\partial \sigma} \right)_{E=E_0} = 0.$$

Отже, мінімальне значення статистичної температури дорівнює нулю. Згідно з (5.10) мінімальне значення і термодинамічної температури дорівнює нулю. Це значення називається *абсолютним нулем*.

5.2. Статистичний зміст роботи і теплоти в першому законі термодинаміки

У п. 4.1 показано, що термодинамічні параметри мають зміст середніх статистичних величин. Тому термодинамічна внутрішня енергія дорівнює

$$U = \sum_E E w(E), \quad (5.15)$$

де E – енергія макроскопічної системи, $w(E)$ – ймовірність її мікростану. Для системи в термостаті ймовірність $w(E)$ визначається канонічним розподілом Гіббса (4.51).

Квантові рівні енергії E залежать як від властивостей самої системи, так і від зовнішніх параметрів (див. п. 1.1), тому з їх зміною змінюються і квантові рівні енергії.

Припустимо, що система має один зовнішній параметр a і розглянемо нескінченно малу зміну δU внутрішньої енергії за рахунок зміни параметра a та ймовірності $w(E)$:

$$\delta U = \sum_E w(E)(\delta E)_w + \sum_E E(\delta w)_a. \quad (5.16)$$

Тут $(\delta E)_w$ – зміна рівня енергії за рахунок зміни параметра a за незмінної ймовірності мікростанів $w(E)$; $(\delta w)_a$ – зміна ймовірності $w(E)$ за незмінного зовнішнього параметра a .

Спочатку з'ясуємо статистичний зміст першого доданка в (5.16). Зміна енергії E за нескінченно малої зміни δa параметра a дорівнює

$$(\delta E)_w = \frac{\partial E}{\partial a} \delta a = -f(E) \delta a, \quad (5.17)$$

де $f(E) = -\frac{\partial E}{\partial a}$ (5.18)

– узагальнена сила, пов'язана зі зміною рівня енергії E .

Тоді перший доданок в (5.16) набере вигляду

$$\sum_E w(E)(\delta E)_w = (\delta U)_w = -\sum_E f(E)w(E)\delta a = -\Lambda\delta a. \quad (5.19)$$

У рівнянні (5.19) величина

$$\Lambda = \sum_E f(E)w(E) \quad (5.20)$$

є середньою узагальненою силою, що діє на систему у разі зміни параметра a (див. п. 1.2).

Добуток

$$-\Lambda\delta a = \delta A_{\text{зов}} \quad (5.21)$$

визначає роботу узагальненої сили над системою. Робота самої системи дорівнює

$$\delta A = -\delta A_{\text{зов}} = \Lambda\delta a. \quad (5.22)$$

Якщо зовнішнім параметром є об'єм V , середньою узагальненою силою буде тиск p , тоді

$$\delta A = p\delta V. \quad (5.23)$$

На підставі (5.19) і (5.22) можна записати

$$\sum_E w(E)(\delta E)_w = -\delta A. \quad (5.24)$$

Другий доданок у (5.16) дорівнює тій зміні енергії системи, яка не пов'язана зі зміною зовнішніх параметрів, а є наслідком безпосереднього передавання енергії від частинок середовища до частинок системи. Така зміна внутрішньої енергії системи називається *кількістю теплоти* δQ :

$$\delta Q = \sum_E E(\delta w)_a. \quad (5.25)$$

Тоді рівняння (5.16) набирає вигляду

$$\delta U = \delta Q - \delta A. \quad (5.26)$$

Співвідношення (5.26) тотожне рівнянню (1.15) і є диференціальною формою запису першого закону термодинаміки.

Для того щоб визначити статистичний зміст кількості теплоти δQ , на підставі (5.25) і (5.16), запишемо

$$\begin{aligned} \delta Q &= \sum_E E(\delta w)_a = \delta U - \sum_E w(E)(\delta E)_w = \\ &= \delta U - \frac{1}{Z} \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \delta E. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Ураховуючи, що число доступних мікростанів (кратність виро-дження рівня) $\Omega(E)$ не змінюється, можна записати тотожність

$$\begin{aligned}\delta Z &= \delta \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} = \\ &= -\frac{1}{\theta} \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \delta E + \frac{\delta \theta}{\theta^2} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}},\end{aligned}$$

з якої знаходимо

$$\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \delta E = \frac{\delta \theta}{\theta} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} - \theta \delta Z$$

або після ділення на Z

$$\frac{1}{Z} \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \delta E = \frac{\delta \theta}{\theta} \frac{1}{Z} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} - \theta \frac{\delta Z}{Z}. \quad (5.28)$$

Підставивши (5.28) у (5.27) та врахувавши, що

$$\frac{\delta Z}{Z} = \delta \ln Z;$$

$$\frac{1}{Z} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} = \sum_E E w(E) = \bar{E} = U,$$

дістанемо

$$\delta Q = \delta U - \frac{\delta \theta}{\theta} U + \theta \delta \ln Z = \theta \delta \left(\frac{U}{\theta} + \ln Z \right). \quad (5.29)$$

Використаємо тепер співвідношення (4.57)

$$Z \approx \Omega(\bar{E}) e^{-\frac{\bar{E}}{\theta}} = \Omega(U) e^{-\frac{U}{\theta}}, \quad (5.30)$$

з якого знайдемо

$$\ln Z = \ln \Omega(U) - \frac{U}{\theta} = \sigma(U) - \frac{U}{\theta}, \quad (5.31)$$

тоді вираз (5.29) набуде вигляду

$$\delta Q = Q \delta \sigma(U) = \theta d\sigma(U), \quad (5.32)$$

тобто кількість теплоти визначається за допомогою статистичних характеристик системи.

Враховуючи, що $\theta = k_0 T$, $\sigma = S/k_0$, отримаємо

$$\delta Q = T dS. \quad (5.33)$$

5.3. Статистичний зміст другого закону термодинаміки

Припустимо, що в момент часу $t = 0$ замкнена макроскопічна система перебуває в нерівноважному стані. Подібна ситуація виникає, якщо за $t = 0$ миттєво видалити перегородку, яка ділить посудину на дві частини, в одній з яких міститься газ, а в іншій – вакуум (див. п. 4.4). Нерівноважний стан полягає в тому, що система перебуває в одному з мікростанів, число яких дорівнює Ω_1 , а число доступних мікростанів дорівнює $\Omega_2 \gg \Omega_1$, однак імовірність нових, додаткових $\Delta\Omega = \Omega_2 - \Omega_1$ мікростанів у цей момент часу дорівнює нулю, оскільки система ще не мала часу на перехід до них.

За деякий час (час релаксації τ) система перебуватиме в одному з нових мікростанів, після чого всі доступні мікростани стануть рівноймовірними. При цьому ймовірність виявити систему в одному зі старих мікростанів дорівнюватиме $w_1 = \Omega_1 / \Omega_2$, а в одному з нових – $w_2 = \Delta\Omega_1 / \Omega_2$.

Якщо $\Delta\Omega \gg \Omega_1$, тоді $w_2 \gg w_1$ і система весь час перебуватиме в одному з нових мікростанів, яким відповідає і новий (рівноважний) макростан, тобто перехід до нового макростану матиме необоротний характер.

Отже, причина необоротності процесів у замкненій системі має статистичний характер: система переходить до рівноважного макроскопічного стану лише через те, що він реалізується набагато більшою кількістю способів (мікростанів), ніж нерівноважний стан, хоча кожен з мікростанів Ω_1 , які відповідають нерівноважному макростану, має таку саму ймовірність, як і кожний новий мікростан, який відповідає рівноважному макростану.

Число доступних мікростанів значно залежить від числа частинок N (див. 4.21), тому необоротні процеси відбуваються лише в макроскопічних системах, які мають дуже велике число частинок. Розглянемо такий приклад.

Нехай у посудині об'ємом V міститься лише одна молекула газу й усі її положення в посудині рівноймовірні. Тоді ймовірність виявити її в кожній з двох половин посудини однакова і дорівнює 0,5, отже, рух молекули оборотний: імовірність переходу молекули з однієї половини об'єму до другої (розширення «газу» у вакуум) дорівнює ймовірності переходу її з другої половини посудини до першої (самостиснення «газу»).

Якщо в посудині є дві молекули, ймовірність виявити їх обох в одній половині об'єму дорівнює $(1/2)^2 = 0,25$, тобто ймовірність самостиснення «газу» дорівнює 0,25 і обидві молекули перебувають

у цій половині посудини в середньому 0,25 всього часу. За $N = 10$ такий час становить $(1/2)^{10} \approx 10^{-3}$, а за $N = 100$ він дорівнює $(1/2)^{100} \approx 10^{-31}$ часу спостереження.

У випадку, коли газ є макроскопічною системою і має число частинок $N \sim 10^{23}$, час перебування всіх частинок в одній половині об'єму дорівнює $2^{-10^{23}} \sim 10^{-10^{23}}$ часу спостереження, тобто фактично дорівнює нулю, отже, самостиснення газу ніколи не відбувається.

Процес установлення в замкненій системі рівноважного стану пов'язаний зі зростанням ступеня неупорядкованості, тому що неупорядкованому стану відповідає набагато більше число мікростанів, ніж упорядкованому. У зв'язку з цим форми енергії, пов'язані з упорядкованим рухом (кінетична енергія рухомого тіла, електрична енергія тощо), врешті-решт переходять у внутрішню енергію, в енергію хаотичного теплового руху частинок. Такі процеси називають *дисипативними* (див. п. 1.6).

Величиною, яка характеризує необоротність процесів і ступінь неупорядкованості, є ентропія. В п. 4.4 показано, що в замкненій системі зміну ентропії визначають як $d\sigma \geq 0$, де знак « \geq » стосується необоротних процесів, які відбуваються під час встановлення рівноважного стану, а знак « $=$ » стосується рівноважного стану і рівноважних (оборотних) процесів.

У випадку незамкнених систем (див. п. 5.2)

$$d\sigma \geq \frac{\delta\theta}{\theta}.$$

Увівши термодинамічну ентропію $S = k_0\sigma$ та термодинамічну температуру $T = \theta/k_0$, дістанемо математичний запис другого закону термодинаміки

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (5.34)$$

Із встановленням у замкненій системі рівноважного стану її ентропія досягає максимального значення і надалі $dS = 0$. Проте це твердження справедливе лише для середнього значення ентропії. Внаслідок флуктуацій система на короткий час виходить із рівноважного стану, отже, ентропія зменшуватиметься. Після цього система знову повертається до рівноважного стану із зростанням ентропії. Схематично зміну ентропії в результаті флуктуацій зображено на рис. 5.1.

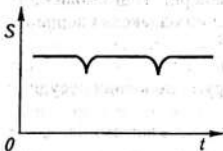


Рис. 5.1. Зміна ентропії замкненої системи внаслідок флуктуацій

5.4. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки

Як неодноразово зазначалося вище, макроскопічна система в принципі є квантовою. Проте за достатньо високих температур її квантовий характер виявляється мало, що дає можливість використовувати координати, імпульси частинок, фазовий простір (але в квазікласичному наближенні). Однак ситуація різко змінюється в області низьких температур, за $T \rightarrow 0$.

Позначимо енергію найнижчого (основного) рівня енергії як E_0 , а енергію першого збудженого рівня – як E_1 .

Різниця енергій $E_1 - E_0$ дуже мала, однак є деякою скінченною величиною. Тому за достатньо низької температури T теплова енергія $k_0 T$ виявиться меншою ніж $E_1 - E_0$, і система не може здійснити перехід з основного рівня E_0 на перший збуджений рівень E_1 . Це означає, що за $T \rightarrow 0$ система має перебувати в основному стані з енергією $E = E_0$.

З іншого боку, квантова механіка свідчить, що основний рівень енергії системи невироджений, йому відповідає один квантовий стан, тобто $\Omega_0 = 1$.

Тоді, згідно з принципом Больцмана (5.13),

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k_0 \lim_{T \rightarrow 0} \ln \Omega = k_0 \ln \Omega_0 = k_0 \ln 1 = 0, \quad (5.35)$$

тобто ентропія системи за абсолютного нуля дорівнює нулю. Такий висновок називається *теоремою Нернста*, або *третьим законом термодинаміки*. В рамках феноменологічної термодинаміки ми з ним знайомилися в п. 1.8.

У деяких особливих випадках основний рівень енергії системи вироджений і йому відповідають кілька (однак небагато) квантових станів. Проте ця обставина не змінює висновку (5.35) у зв'язку з малим значенням сталої Больцмана ($k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Обґрунтовуючи умови (5.35), ми вважали, що система перебуває в рівноважному стані і за $T \rightarrow 0$. Однак деякі системи не задовольняють цю вимогу. До таких систем належать, зокрема, аморфні тіла. Нагадаємо, що такі тіла перебувають у метастабільному стані: їх рівноважний стан – кристалічний, але кристалізація відбувається дуже повільно і може потребувати сотень років (наприклад, звичайне скло). Через це їх ентропія не задовольняє умови (5.35) і за $T = 0$ відмінна від нуля.

5.5. Обчислення термодинамічних величин за допомогою канонічного розподілу

Аналітичний метод термодинаміки ґрунтується на використанні термодинамічних функцій, за допомогою яких обчислюються термодинамічні параметри. В свою чергу, визначення термодинамічних функцій можливе за допомогою методів статистичної фізики.

Першою з уведених у п. 2.1 термодинамічних функцій була внутрішня енергія U . Розглянемо спосіб її обчислення з використанням канонічного розподілу Гіббса (4.51), який запишемо у вигляді

$$\omega(E) = \frac{1}{Z} \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_0 T}}, \quad (5.36)$$

де

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_0 T}} \quad (5.37)$$

— статистична сума.

За загальним правилом термодинамічні параметри мають зміст середніх статистичних значень, тому

$$U = \bar{E} = \frac{\sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_0 T}}}{\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_0 T}}}. \quad (5.38)$$

Легко бачити, що чисельник у (5.38) можна отримати диференціюванням знаменника за температурою:

$$\begin{aligned} \sum_E E \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_0 T}} &= k_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_0 T}} = \\ &= k_0 T^2 \frac{\partial Z}{\partial T}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

З формул (5.38) і (5.39) випливає, що

$$U = k_0 T^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = k_0 T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (5.40)$$

Отже, знаючи енергетичний спектр системи, тобто залежність енергії E від квантових чисел, можна обчислити статистичну суму (5.37), а потім внутрішню енергію (5.40).

Звернімося тепер до співвідношення (5.30), яке визначає зв'язок статистичної суми Z із внутрішньою енергією та температурою $\theta = k_0 T$:

$$Z = \Omega(U) e^{-\frac{U}{k_0 T}}. \quad (5.41)$$

Ураховуючи, що Z – істотно додатна величина, запишемо

$$Z = e^{-\frac{F}{k_0 T}} \quad (5.42)$$

і покажемо, що F – вільна енергія системи (див. п. 2.1). Дійсно, логарифмуючи співвідношення

$$e^{-\frac{F}{k_0 T}} = \Omega(U) e^{-\frac{U}{k_0 T}},$$

дістанемо

$$-\frac{F}{k_0 T} = \ln \Omega(U) - \frac{U}{k_0 T} = \sigma(U) - \frac{U}{k_0 T},$$

тобто

$$F = U - k_0 T \sigma = U - TS. \quad (5.43)$$

Співвідношення (5.43) тотожне визначенню вільної енергії (2.8), тоді на підставі (5.42) знаходимо спосіб обчислення вільної енергії за допомогою статистичної суми:

$$F = -k_0 T \ln Z. \quad (5.44)$$

Обчисливши за допомогою (5.44) вільну енергію, можна, користуючись формулами (2.9) і (2.10), записати рівняння стану

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T \quad (5.45)$$

та ентропію

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_0 \ln Z + k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V. \quad (5.46)$$

Нарешті, на підставі (2.14) і (2.22) обчислимо ентальпію

$$H = U + pV = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + k_0 T V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \quad (5.47)$$

а також термодинамічний потенціал Гіббса

$$\Phi = F + pV = -k_0 T \ln Z - k_0 T V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \quad (5.48)$$

Формула (3.48) дає можливість знайти хімічний потенціал

$$\mu = \frac{\Phi}{N}. \quad (5.49)$$

5.6. Великий канонічний розподіл Гіббса

Способи обчислення термодинамічних величин, розглянуті в п. 5.5, ґрунтуються на канонічному розподілі Гіббса, що стосується систем із постійним числом частинок. Однак у загальному випадку в процесі взаємодії система може обмінюватися з термостатом як енергією, так і частинками, тобто перебувати з ним у тепловій і дифузійній рівновазі. Стан такої системи характеризується як енергією, так і числом частинок. У зв'язку з цим необхідно внести зміни в способи обчислення термодинамічних величин і передусім знайти статистичну функцію розподілу для систем зі змінним числом частинок.

Нехай система з енергією ϵ та числом частинок n є підсистемою замкненої системи, енергію E якої та число частинок N вважатимемо постійними. Решта замкненої системи стосовно виділеної підсистеми є термостатом з енергією $E - \epsilon$ (енергією взаємодії між підсистемою та термостатом знехтуємо) і з числом частинок $N - n$.

Мікроканонічний розподіл (4.44) у цьому випадку запишемо як

$$w = C \Omega(E, N). \quad (5.50)$$

На підставі мультиплікативності числа доступних мікростанів матимемо

$$\Omega(E, N) = \Omega(\epsilon, n) \Omega_0(E - \epsilon, N - n), \quad (5.51)$$

де $\Omega(\epsilon, n)$ – число доступних мікростанів підсистеми, $\Omega_0(E - \epsilon, N - n)$ – число доступних мікростанів термостата.

Ураховуючи, що змінними величинами у цьому разі є ϵ та n , можна записати

$$w(\epsilon, n) = C \Omega(\epsilon, n) \Omega_0(E - \epsilon, N - n).$$

Сталий коефіцієнт C визначається з умови нормування

$$\sum_{\epsilon, n} w(\epsilon, n) = C \sum_{\epsilon, n} \Omega(\epsilon, n) \Omega_0(E - \epsilon, N - n) = 1,$$

тому

$$w(\epsilon, n) = \frac{\Omega(\epsilon, n) \Omega_0(E - \epsilon, N - n)}{\sum_{\epsilon, n} \Omega(\epsilon, n) \Omega_0(E - \epsilon, N - n)}. \quad (5.52)$$

Увівши ентропію термостата

$$\sigma(E - \epsilon, N - n) = \ln \Omega_0(E - \epsilon, N - n) \quad (5.53)$$

та розвинувши її в ряд за степенями малих величин ϵ , n ($\epsilon \ll E$, $n \ll N$), дістанемо

$$\sigma(E - \epsilon, N - n) \approx \sigma(E, N) - \frac{\partial \sigma}{\partial E} \epsilon - \frac{\partial \sigma}{\partial N} n. \quad (5.54)$$

Похідна $\partial \sigma / \partial E$ визначає статистичну температуру термостата і підсистеми, яка перебуває з термостатом у стані рівноваги

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\epsilon=0} = \frac{1}{\theta} = \frac{1}{k_0 T}. \quad (5.55)$$

Для того щоб з'ясувати зміст похідної $\partial \sigma / \partial N$, звернімося до основного рівняння термодинаміки (2.42) для систем зі змінним числом частинок, на підставі якого можна записати

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad (5.56)$$

де μ – хімічний потенціал (див. п. 2.2) частинок термостата і підсистеми.

З рівняння (5.56) випливає, що

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{n=0} = \frac{1}{k_0} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{n=0} = -\frac{\mu}{k_0 T}, \quad (5.57)$$

отже,

$$\sigma(E - \epsilon, N - n) \approx \sigma(E, N) + \frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}. \quad (5.58)$$

На підставі (5.53) і (5.58) матимемо

$$\Omega_0(E - \epsilon, N - n) = e^{\sigma(E, N)} e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}, \quad (5.59)$$

а після підстановки (5.59) у (5.52) та скорочення на $e^{\sigma(E, N)}$ дістанемо остаточний вираз

$$\omega(\epsilon, n) = \frac{\Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}}{\sum_{\epsilon, n} \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}}, \quad (5.60)$$

який називається *великим канонічним розподілом Гіббса* і визначає ймовірність мікростану системи в термостаті, яка має енергію ϵ та число частинок n .

Сума в знаменнику (5.60)

$$\bar{Z} = \sum_{\epsilon, n} \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} \quad (5.61)$$

називається *великою статистичною сумою*; за її допомогою обчислюються термодинамічні величини систем зі змінним числом

частинок. Для прикладу знайдемо середні значення числа частинок \bar{n} та енергії $\bar{\epsilon}$.

За допомогою (5.60) запишемо середні значення \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{\epsilon, n} n \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}}{\sum_{\epsilon, n} \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}}. \quad (5.62)$$

Чисельник в (5.62) можна отримати диференціюванням знаменника за μ :

$$\sum_n n \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} = k_0 T \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_n \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} = k_0 T \frac{\partial \bar{Z}}{\partial \mu},$$

тому

$$\bar{n} = k_0 T \frac{1}{\bar{Z}} \frac{\partial \bar{Z}}{\partial \mu} = k_0 T \frac{\ln \bar{Z}}{\partial \mu}. \quad (5.63)$$

Для того щоб знайти $\bar{\epsilon}$, спочатку продиференціюємо велику статистичну суму \bar{Z} за температурою:

$$\frac{\partial \bar{Z}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\epsilon, n} \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} = - \sum_{\epsilon, n} \frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T^2} \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}. \quad (5.64)$$

Оскільки хімічний потенціал μ і температура T є характеристиками термостата (див. п. 5.1) і від ϵ та n не залежать, вираз (5.64) можна записати як

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{Z}}{\partial T} = & - \frac{\mu}{k_0 T^2} \sum_{\epsilon, n} n \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} + \\ & + \frac{1}{k_0 T^2} \sum_{\epsilon, n} \epsilon \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}. \end{aligned} \quad (5.65)$$

Поділивши (5.65) на \bar{Z} , дістанемо

$$\frac{1}{\bar{Z}} \frac{\partial \bar{Z}}{\partial T} = \frac{1}{k_0 T^2} \left\{ \frac{1}{\bar{Z}} \sum_{\epsilon, n} \epsilon \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} - \mu \frac{1}{\bar{Z}} \sum_{\epsilon, n} n \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} \right\},$$

або

$$\frac{1}{\bar{Z}} \frac{\partial \bar{Z}}{\partial T} = \frac{1}{k_0 T^2} \{ \bar{\epsilon} - \mu \bar{l} \}. \quad (5.66)$$

З рівняння (5.66) знаходимо остаточно

$$\bar{\epsilon} = k_0 T^2 \frac{\partial \ln \bar{Z}}{\partial T} + \mu \bar{l}. \quad (5.67)$$

Задачі до розділу 5

5.1. Показати, що термодинамічна ентропія класичного одноатомного ідеального газу, обчислена як $S = k_0 \sigma$, де σ – статистична ентропія класичного одноатомного ідеального газу (4.32), узгоджується з ентропією, знайденою в задачі 1.7.

Розв'язання. Згідно з (4.32)

$$\sigma = \ln \frac{3N A_N V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E}{2N! (2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (1)$$

тому

$$S = k_0 \sigma = k_0 N \ln V + k_0 \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E + k_0 \ln \frac{3N A_N \Delta E}{2N! (2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Ураховуючи, що для одного моля $k_0 N = R$, $E = \frac{3}{2} RT = C_V T$, і нехтуючи одиницею в різниці $\frac{3N}{2} - 1$, знаходимо

$$S = R \ln V + C_V \ln T + S_0, \quad (2)$$

де S_0 містить доданки, незалежні від V і T .

Отже, результат (2) узгоджується з результатом задачі 1.7.

5.2. Обґрунтувати принцип Больцмана (5.13) на підставі функціональної залежності між ентропією та термодинамічною ймовірністю стану системи.

Розв'язання. Термодинамічна ймовірність стану системи W дорівнює числу способів (мікроскопічних), якими реалізується макростан, тобто дорівнює числу доступних мікростанів Ω .

Якщо $S = f(W)$, то для системи з двох частин $S = S_1 + S_2$, тобто $f(W) = f(W_1) + f(W_2)$. Для незалежних частин $W = W_1 W_2$, тому

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2). \quad (1)$$

Диференціюючи (1) за W_1 і W_2 , дістанемо два рівняння

$$\frac{df(W)}{dW} W_2 = \frac{df(W_1)}{dW_1}, \quad (2)$$

$$\frac{df(W)}{dW} W_1 = \frac{df(W_2)}{dW_2}. \quad (3)$$

Поділивши (2) на (3), отримаємо рівняння

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{f'(W_1)}{f'(W_2)},$$

з якого випливає, що

$$W_1 f'(W_1) = W_2 f'(W_2) = \text{const.} \quad (4)$$

На підставі (4) можна записати рівняння

$$\frac{df(W)}{dW} = \frac{\text{const}}{W},$$

з якого випливає, що

$$f(W) = \text{const} \ln W.$$

Оскільки $f(W) = S$, матимемо

$$S = k_0 \ln W, \quad (5)$$

де $k_0 = \text{const}$ – стала Больцмана.

5.3. Два тіла з постійними температурами $t_1 = 27^\circ\text{C}$ і $t_2 = 28^\circ\text{C}$ вступають у теплообмін, завдяки якому холодніше тіло отримало кількість теплоти $\delta Q = 10^{-7}$ Дж. Знайти зміну ентропії системи.

Розв'язання. На підставі другого закону термодинаміки

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

для системи двох тіл з постійними температурами матимемо

$$\Delta S = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 1,1 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

5.4. Знайти зміну термодинамічної ймовірності стану (числа доступних мікростанів) системи згідно з умовою задачі 5.3.

Розв'язання. Відповідно до принципу Больцмана

$$S = k_0 \ln W,$$

тому

$$\Delta S = k_0 \ln \frac{W_2}{W_1},$$

отже,

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k_0}}.$$

На підставі даних задачі 5.3 знаходимо

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{10^{11}},$$

тобто число доступних мікростанів зростає в надзвичайно велике число разів.

5.5. Відповідно до умови задачі 5.3 знайти ймовірність зворотного переходу кількості теплоти $\delta Q = 10^{-7}$ Дж від холоднішого тіла до теплішого.

Розв'язання. Шукана ймовірність дорівнює

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{-\frac{\Delta S}{k_0}} = e^{-10^{11}} \rightarrow 0,$$

тобто такий процес практично неможливий.

5.6. Розв'язати задачу 5.5, якщо $\delta Q = 1,2 \cdot 10^{-18}$ Дж.

Розв'язання. В цьому випадку (див. задачу 5.3)

$$\Delta S = 1,33 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}},$$

тому

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{-\frac{\Delta S}{k_0}} = e^{-1} = 0,37,$$

тобто процес стає цілком реальним.

5.7. Довести, що для системи в термостаті

$$S = -k_0 \overline{\ln w}.$$

Розв'язання. Враховуючи, що (див. (5.42))

$$Z = e^{-\frac{F}{k_0 T}},$$

канонічний розподіл Гіббса можна записати у вигляді

$$w(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{k_0 T}} = e^{\frac{F-E}{k_0 T}},$$

тоді

$$\frac{F-E}{k_0 T} = \ln w. \quad (1)$$

Ураховуючи, що $U = \bar{E}$, з (1) після усереднення дістанемо

$$\frac{U-F}{k_0 T} = -\overline{\ln w}.$$

Оскільки $F = U - TS$, тому

$$S = \frac{U-F}{T} = -k_0 \overline{\ln w}.$$

Розділ 6

КЛАСИЧНИЙ ГАЗ

У попередніх розділах ми ознайомилися з основними принципами і методами статистичної фізики. Тепер застосуємо їх до конкретних макроскопічних систем.

Найпростішими для вивчення макроскопічними системами є гази, тобто системи, в яких середня потенціальна енергія взаємодії частинок значно менша від середньої кінетичної енергії. В цьому розділі ми обмежимося звичайними газами, такими як азот, кисень, водень, гелій, аргон тощо. Молекули газів можуть складатися з одного атома, такий газ називається *одноатомним* (інертні гази, пари металів, гази зі складнішими, але дисоційованими на атоми молекулами), якщо молекула складається з двох атомів, газ називається *двохатомним* (кисень, водень, азот тощо) і т. д.

За не надто низьких температур і не надто високих тисків середня відстань між молекулами газу значно перевищує їхні розміри. Міжмолекулярна взаємодія швидко ($\sim R^{-6}$) зменшується зі зростанням відстані R між молекулами, тому за умови, коли відстань між ними набагато перевищує їхні розміри, взаємодією можна знехтувати. Статистична система, частинки якої взаємодіють лише при зіткненнях, а решту часу рухаються як вільні, називається *ідеальним газом*. У цьому випадку нехтують також розмірами молекул.

Ідеальний газ є наближеною моделлю газу. В точніших розрахунках слід враховувати як міжмолекулярну взаємодію, так і власний об'єм молекул. Такий газ називатимемо *реальним*.

Завдяки розрідженості та відносно значній масі молекул звичайного газу до нього застосовна класична статистика (див. п. 4.8), основою якої є класичний канонічний розподіл Гіббса (4.60) та статистична сума у вигляді (4.62).

Модель ідеального газу істотно простіша за моделі реального газу, тому спочатку розглянемо статистику класичного ідеального газу.

6.1. Розподіл Максвелла–Больцмана

Розглянемо класичний одноатомний ідеальний газ з N молекул (атомів), який розміщено в зовнішньому потенціальному полі. Енергію такого газу можна записати у вигляді

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + u_i \right), \quad (6.1)$$

де $p_i^2/2m$ – кінетична енергія i -ї молекули; $u_i(F_i)$ – її потенціальна енергія у зовнішньому полі.

Запишемо тепер класичний канонічний розподіл Гіббса (4.60)

$$dW = \frac{e^{-\frac{E}{k_0T}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{k_0T}} d\Gamma} \quad (6.2)$$

і підставимо в нього енергію E у вигляді (6.1). Враховуючи при цьому, що

$$e^{-\frac{1}{k_0T} \sum_i \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + u_i \right)} = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T} - \frac{u_i}{k_0T}}; \quad (6.3)$$

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N d\gamma_{0i} = \prod_{i=1}^N dV_i dV_{pi},$$

де

$$d\gamma_{0i} = dV dV_p = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (6.4)$$

– елементарний фазовий об'єм однієї молекули (див. (4.4)), відстанемо

$$\begin{aligned} dW &= \frac{\prod_i e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T} - \frac{u_i}{k_0T}} d\gamma_{0i}}{\int \prod_i e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T} - \frac{u_i}{k_0T}} d\gamma_{0i}} = \\ &= \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T} - \frac{u_i}{k_0T}} d\gamma_{0i}}{\int e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T} - \frac{u_i}{k_0T}} d\gamma_{0i}} = \prod_{i=1}^N dW_i. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Відповідно до теореми про добуток ймовірностей величину

$$dw = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} \cdot \frac{u}{k_0T} d\gamma_0}{\int e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} \cdot \frac{u}{k_0T} d\gamma_0} \quad (6.6)$$

слід вважати ймовірністю, віднесеною до однієї (довільної) молекули.

Формула (6.6) має вигляд класичного канонічного розподілу Гіббса, тому молекулу ідеального газу можна розглядати як підсистему в термостаті, роль якого відіграє решта молекул газу.

З урахуванням (6.4), рівняння (6.6) можна записати як добуток двох множників:

$$dw = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} dV_p \cdot e^{-\frac{u}{k_0T}} dV}{\int e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} dV_p \int e^{-\frac{u}{k_0T}} dV} \quad (6.7)$$

Інтеграл у знаменнику першого множника легко обчислити. У сферичній системі координат (Ω_T – елемент тілесного кута)

$$dV_p = p^2 dp d\Omega_T,$$

тому

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} dV_p = \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} p^2 dp \int_0^{4\pi} d\Omega_T = 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} p^2 dp.$$

Останній інтеграл належить до так званих інтегралів Пуассона (див. дод. VI) і дорівнює $\frac{1}{4} \sqrt{\pi (2mk_0T)^3}$, тому

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} dV_p = (2\pi mk_0T)^{3/2}. \quad (6.8)$$

Отже, рівняння (6.7) набуває вигляду

$$dw_{M-B} = \frac{e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} p^2 dp d\Omega_T \cdot e^{-\frac{u}{k_0T}} dV}{(2\pi mk_0T)^{3/2} \int e^{-\frac{u}{k_0T}} dV} = dw_M \cdot w_B. \quad (6.9)$$

Співвідношення (6.9) називається *розподілом Максвелла-Больцмана* і визначає ймовірність того, що молекула газу міститься в об'ємі V та має вектор імпульсу, який розташований всередині тілесного кута $d\Omega_T$, з модулем в інтервалі від p до $p + dp$.

Множник

$$dw_M(p^2) = \frac{1}{(2\pi mk_0T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} p^2 dp d\Omega_T \quad (6.10)$$

називається *розподілом Максвелла*, а множник

$$dw_B(\vec{r}) = \frac{1}{\int e^{-\frac{u}{k_0T}} dV} e^{-\frac{u}{k_0T}} dV \quad (6.11)$$

– *розподілом Больцмана*.

Розподіл Максвелла (6.10) визначає розподіл молекул газу за імпульсами p , а розподіл Больцмана (6.11) – за координатами \vec{r} . Їх добуток (6.9) означає, що розподіли молекул за імпульсами та координатами взаємно незалежні, тобто ймовірність певного значення імпульсу не залежить від положення молекули, і навпаки, ймовірність положення молекули не залежить від її імпульсу. Зауважимо також, що кожний із розподілів нормований на одиницю.

6.2. Розподіл Максвелла

Розглянемо розподіл Максвелла докладніше. З формули (6.10) випливає, що ймовірність імпульсу молекули не залежить від його напрямку, тому, проінтегрувавши (6.10) за повним тілесним кутом, отримаємо ймовірність імпульсу в інтервалі від p до $p + dp$ незалежно від його напрямку та положення молекули

$$dw_M(p^2) = \frac{4\pi}{(2\pi mk_0T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} p^2 dp. \quad (6.12)$$

Використовуючи співвідношення $p = mv$, перейдемо до розподілу за швидкостями, в результаті чого матимемо

$$dw_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_0T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_0T}} v^2 dv. \quad (6.13)$$

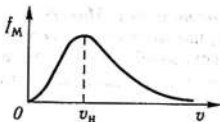


Рис. 6.1. Графік функції розподілу Максвелла

Розподіл Максвелла у вигляді (6.13) визначає ймовірність того, що молекула має модуль вектора швидкості в інтервалі від v до $v+dv$ незалежно від його напрямку та від положення молекули. Як правило, під терміном «розподіл Максвелла» мають на увазі рівняння (6.13).

Якщо газ складається з N молекул, середнє число їх зі швидкостями в інтервалі dv визначається у вигляді

$$dN = Ndw_M(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_0 T}} v^2 dv. \quad (6.14)$$

Функція

$$f_M(v) = \frac{dw_M(v)}{dv} = \frac{dN}{Nd v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_0 T}} v^2 \quad (6.15)$$

має назву *функції розподілу Максвелла*. Графік її зображено на рис. 6.1.

Швидкість молекули v_n , яка відповідає максимальному значенню функції розподілу (6.15), називається *найімовірнішою швидкістю*. Вона визначається з рівняння

$$\frac{df_M}{dv} = 0$$

і дорівнює

$$v_n = \sqrt{\frac{2k_0 T}{m}} = 1,41 \sqrt{\frac{k_0 T}{m}}. \quad (6.16)$$

З використанням найімовірнішої швидкості розподіл Максвелла (6.16) можна записати як

$$dw_M(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_n^3} e^{-\frac{v^2}{v_n^2}} dv. \quad (6.17)$$

Середню швидкість молекули (середню арифметичну швидкість) \bar{v} визначають за формулою

$$\bar{v} = \int v dw_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_0 T}} dv.$$

Цей інтеграл належить до інтегралів Пуассона (див. дод. VI) і дорівнює $2k^2T^2/m^2$, тому

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_0T}{\pi m}} = 1,60\sqrt{\frac{k_0T}{m}}. \quad (6.18)$$

Крім найімовірнішої та середньої арифметичної швидкості користуються також *середньою квадратичною швидкістю* молекули $\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{v^2}$. Використовуючи і в цьому випадку один з інтегралів Пуассона, знаходимо

$$\bar{v}^2 = \int v^2 d\omega_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_0T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_0T}} dv = \frac{3k_0T}{m},$$

таким чином,

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3k_0T}{m}} = 1,73\sqrt{\frac{k_0T}{m}}. \quad (6.19)$$

Отже,

$$v_n < \bar{v} < \bar{v}_{\text{кв}},$$

проте різниця між швидкостями v_n , \bar{v} , $\bar{v}_{\text{кв}}$ невелика, тому як середню швидкість найчастіше використовують середню квадратичну швидкість $\bar{v}_{\text{кв}}$.

Нарешті, за допомогою формули для кінетичної енергії молекули $E_k = mv^2/2$ та (6.13) можна знайти розподіл молекул за кінетичними енергіями, який має вигляд

$$d\omega_M(E_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_0T)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_k}{k_0T}} \sqrt{E_k} dE_k. \quad (6.20)$$

6.3. Розподіл Больцмана для газу в зовнішньому полі

Імовірності різних значень координат молекули газу в зовнішньому полі визначаються розподілом Больцмана (6.11)

$$d\omega_B(\bar{r}) = \frac{1}{\int e^{-\frac{u(\bar{r})}{k_0T}} dV} e^{-\frac{u(\bar{r})}{k_0T}} dV, \quad (6.21)$$

де $u(\bar{r})$ – потенціальна енергія молекули в зовнішньому полі.

Якщо таке поле відсутнє, $u(\vec{r}) = 0$, то з (6.21) випливає

$$d\omega_B(\vec{r}) = \frac{dV}{V},$$

тобто всі положення молекули рівномірні.

Введемо позначення

$$\left[\int e^{-\frac{u(\vec{r})}{k_0 T}} dV \right]^{-1} = A(T),$$

тоді вираз (6.21) можна записати у вигляді

$$d\omega_B(\vec{r}) = A(T) e^{-\frac{u(\vec{r})}{k_0 T}} dV. \quad (6.22)$$

Ураховуючи, що $d\omega_B/dV$ є густиною ймовірності, середнє число молекул в одиниці об'єму знайдемо за формулою

$$n = N \frac{d\omega_B}{dV} = C(T) e^{-\frac{u(\vec{r})}{k_0 T}}, \quad (6.23)$$

де $C(T) = NA(T)$, N – повне число молекул у виділеному об'ємі.

Застосуємо розподіл (6.23) до газу в полі земного тяжіння. Тоді потенціальна енергія $u(\vec{r})$ визначається висотою h молекули відносно деякого умовного рівня. Спочатку обмежимося значеннями $h \ll R_0$, де R_0 – радіус Землі. В цьому випадку

$$U(h) = mgh, \quad (6.24)$$

де g – прискорення вільного падіння на поверхні Землі. Підставивши (6.24) в (6.23), дістанемо

$$n = C(T) e^{-\frac{mgh}{k_0 T}}. \quad (6.25)$$

Позначимо концентрацію молекул n за $h=0$ як n_0 , тоді $C(T) = n_0$ і замість (6.25) отримаємо

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{k_0 T}}. \quad (6.26)$$

Помноживши ліву і праву частини виразу (6.26) на kT і врахувавши, що $nkT = p$, знайдемо *барометричну формулу*

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{k_0 T}}. \quad (6.27)$$

Барометрична формула загалом правильно описує залежність атмосферного тиску від висоти, однак реальна залежність може відрізнятись від закону (6.27). Причиною цього є те, що атмосфера не перебуває в рівноважному стані, вона неоднорідна та її температура на різних висотах різна.

Розглянемо тепер загальний випадок, коли критерій $h \ll R_0$ не виконується і висота h може набувати довільних значень, зокрема значення $h \gg R_0$. Тоді енергію молекули в гравітаційному полі Землі слід записати у вигляді

$$U(R) = m\varphi(R), \quad (6.28)$$

де R – відстань від центра Землі;

$$\varphi(R) = -G \frac{M}{R} \quad (6.29)$$

– потенціал гравітаційного поля; M – маса Землі, G – гравітаційна стала.

Прискорення вільного падіння на поверхні Землі

$$g = G \frac{M}{R_0^2},$$

тому формулу (6.29) можна записати як

$$\varphi(R) = -\frac{gR_0^2}{R}, \quad (6.30)$$

а енергію молекули (6.28) як

$$U(R) = -\frac{mgR_0^2}{R}. \quad (6.31)$$

Підставивши (6.31) у (6.23), дістанемо

$$n = C(T) e^{\frac{mgR_0^2}{Rk_0T}}. \quad (6.32)$$

Якщо концентрацію молекул за $R = R_0$ позначити як n_0 , знайдемо

$$C(T) = n_0 e^{-\frac{mgR_0}{k_0T}},$$

тоді (6.32) набере вигляду

$$n = n_0 e^{-\frac{mgR_0}{k_0T} \left(1 - \frac{R_0}{R}\right)}. \quad (6.33)$$

Відстань від центра Землі $R = R_0 + h$, тому замість (6.33) можна записати

$$n = n_0 e^{-\frac{mgR_0}{k_0T} \frac{h}{R_0+h}} \quad (6.34)$$

За умови $h \ll R_0$ формула (6.34) переходить у формулу (6.26), як і слід було сподіватися.

З іншого боку, за $h \gg R_0$ з (6.33) випливає досить парадоксальний результат:

$$n(R \gg R_0) = n_0 e^{-\frac{mgR_0}{Rk_0T}} \neq 0. \quad (6.35)$$

Він свідчить про розсіювання атмосфери в світовий простір завдяки наявності у верхніх шарах атмосфери молекул, швидкість яких перевищує другу космічну ($v_2 = \sqrt{2gR_0} = 11,2 \text{ км/с}$). З (6.35) випливає, що швидкість розсіювання більша для газів з малою масою, тобто з малим значенням прискорення вільного падіння.

6.4. Обчислення статистичної суми для класичного одноатомного ідеального газу

У п. 5.5 показано, що для обчислення термодинамічних параметрів вирішального значення набуває статистична сума, яка у випадку класичної системи має вигляд

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{k_0T}} d\Gamma. \quad (6.36)$$

Знайдемо її для класичного одноатомного ідеального газу, який складається з N однакових молекул в об'ємі V .

Енергія такого газу є сумою кінетичних енергій молекул

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2,$$

а

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N dV_i dV_{p_i},$$

отже, суму (6.36) можна записати як

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T}} dV_i dV_{p_i}. \quad (6.37)$$

Згідно з умовою всі молекули однакові, містяться в одному й тому самому об'ємі V і мають модулі векторів імпульсу в однакових межах $0 \leq p \leq \infty$, тому

$$\int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T}} dV_i dV_{p_i} = \left[\int e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} dV dV_p \right]^N. \quad (6.38)$$

Отже, для статистичної суми (6.37) дістанемо вираз

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_0 \text{ пост})^2, \quad (6.39)$$

в якому

$$(Z_0 \text{ пост}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} dV dV_p \quad (6.40)$$

є статистичною сумою для поступального руху однієї молекули.

Інтеграл в (6.40) є добутком двох інтегралів і дорівнює (див. (6.8))

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} dV_p \int dV = (2\pi mk_0T)^{3/2} V.$$

Отже,

$$(Z_0 \text{ пост}) = \frac{V (2\pi mk_0T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (6.41)$$

а статистична сума для одноатомного ідеального газу має вигляд

$$Z = \frac{V^N (2\pi mk_0T)^{\frac{3N}{2}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (6.42)$$

6.5. Термодинамічні функції та рівняння стану класичного одноатомного ідеального газу

Число молекул газу N дуже велике, тому справджується співвідношення (див. дод. VII)

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N,$$

у зв'язку з чим статистичну суму (6.42) можна записати у вигляді

$$Z = \left[\frac{Ve (2\pi mk_0T)^{3/2}}{N (2\pi\hbar)^3} \right]^N. \quad (6.43)$$

На підставі (6.43) отримуємо необхідну для обчислення термодинамічних величин формулу

$$\ln Z = N \ln \frac{Ve(2\pi mk_0T)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.44)$$

За допомогою рівняння (6.44) та формул (5.40), (5.44), (5.46) легко обчислити внутрішню енергію U , вільну енергію F та ентропію S класичного одноатомного ідеального газу:

$$U = k_0T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_0T; \quad (6.45)$$

$$F = -k_0T \ln Z = -k_0TN \ln \frac{Ve(2\pi mk_0T)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3}; \quad (6.46)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k_0N \ln \frac{Ve^{5/2} (2\pi mk_0T)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.47)$$

Використовуючи вираз для вільної енергії (6.46), знаходимо рівняння стану класичного ідеального газу

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}, \quad (6.48)$$

за допомогою якого отримаємо ентальпію

$$H = U + pV = \frac{5}{2} NkT \quad (6.49)$$

і термодинамічний потенціал Гіббса

$$\Phi = F + pV = -Nk_0T \ln \frac{Ve(2\pi mk_0T)^{3/2}}{N(2\pi\hbar)^3} + NkT. \quad (6.50)$$

Формулу (6.50) можна записати у вигляді

$$\Phi = Nk_0T \left(\ln \frac{N(2\pi\hbar)^3}{Ve(2\pi mk_0T)^{3/2}} + 1 \right),$$

тоді, враховуючи, що $1 = \ln e$, дістанемо

$$\Phi = Nk_0T \ln \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(2\pi mk_0T)^{3/2}}. \quad (6.51)$$

Із рівняння (6.51) випливає, що хімічний потенціал класичного одноатомного ідеального газу визначається за формулою

$$\mu = \frac{\Phi}{N} = k_0 T \ln \frac{n_0 (2\pi\hbar)^3}{(2\pi m k_0 T)^{3/2}}, \quad (6.52)$$

де $n_0 = N/V$ – число молекул в одиниці об'єму.

Запишемо ще одне корисне для наступних обчислень співвідношення, яке випливає з (6.52):

$$\frac{n_0 (2\pi\hbar)^3}{(2\pi m k_0 T)^{3/2}} = e^{\frac{\mu}{k_0 T}}. \quad (6.53)$$

Звернемо також увагу на формулу (4.47) для обчислення ентропії, згідно з якою за $T \rightarrow 0$ $S \rightarrow -\infty$, що суперечить третьому закону термодинаміки (див. пп. 1.8, 5.4). Ця обставина свідчить про незастосовність класичної статистики за низьких температур, коли виявляються квантові властивості системи і стає незастосовною формула (6.36), за допомогою якої обчислювалася статистична сума.

6.6. Розподіл молекул класичного одноатомного ідеального газу за мікростанами

У квазікласичному наближенні (див. п. 4.3) мікростан окремої молекули класичного одноатомного ідеального газу зображується у фазовому просторі молекули квантовою коміркою з об'ємом $\Delta\gamma_0 = (2\pi\hbar)^3$, якій відповідає деякий імпульс \bar{p} . Імовірність цього мікростану можна записати як добуток

$$\rho_0(\bar{p}) \Delta\gamma_0 = \rho_0(\bar{p}) (2\pi\hbar)^3,$$

в якому $\rho_0(\bar{p})$ – густина розподілу ймовірності мікростанів у фазовому просторі. Тоді середнє число молекул у мікростані з імпульсом \bar{p} дорівнює

$$n = N \rho_0(\bar{p}) (2\pi\hbar)^3, \quad (6.54)$$

де N – повне число молекул газу.

Густина ймовірності ρ_0 впливає з розподілу (4.6), який за відсутності зовнішнього поля має вигляд

$$d\omega = \frac{e^{-\frac{\bar{p}^2}{2mk_0T}} d\gamma_0}{\int e^{-\frac{\bar{p}^2}{2mk_0T}} d\gamma_0} = \rho_0(\bar{p}) d\gamma_0. \quad (6.55)$$

Інтеграл у знаменнику відомий і дорівнює $V(2\pi mk_0T)^{3/2}$ (див. (6.8)), тому

$$\rho_0(\bar{p}) = \frac{dw}{d\gamma_0} = \frac{1}{V(2\pi mk_0T)^{3/2}} e^{-\frac{\bar{p}^2}{2mk_0T}}. \quad (6.56)$$

Після підстановки (6.56) у (6.54) дістанемо

$$n = \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(2\pi mk_0T)^{3/2}} e^{-\frac{\bar{p}^2}{2mk_0T}}. \quad (6.57)$$

Ураховуючи, що $N/V = n_0$, $\bar{p}^2/(2m) = \epsilon(\bar{p})$, і використовуючи формулу (6.53), знаходимо остаточно

$$n = e^{\frac{\mu - \epsilon(\bar{p})}{k_0T}}. \quad (6.58)$$

За формулою (6.58) можна обчислити середнє число молекул класичного ідеального газу в мікростані, який визначається імпульсом \bar{p} , її називають *розподілом Больцмана*.

Розподіл Больцмана (6.58) узгоджується з розподілом Максвелла. Дійсно, помноживши (6.57) на число мікростанів молекули, які відповідають інтервалу модуля імпульсу від p до $p + dp$ (див. п. 4.3),

$$dg = \frac{4\pi p^2 V dp}{(2\pi\hbar)^3},$$

дістанемо співвідношення

$$dN = ndg = \frac{4\pi N}{(2\pi mk_0T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} p^2 dp,$$

з якого випливає розподіл Максвелла (6.12)

$$\frac{dN}{N} = dw_M = \frac{4\pi}{(2\pi mk_0T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mk_0T}} p^2 dp.$$

6.7. Класичний двохатомний ідеальний газ

Молекула двохатомного газу має шість ступенів вільності: три ступені вільності поступального руху, два ступені вільності обертального руху навколо двох взаємно перпендикулярних осей, які про-

ходять через центр мас і перпендикулярні до осі молекули, та один ступінь вільності коливального руху атомів уздовж осі молекули.

Тому статистична сума двохатомного газу має вигляд

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{6N}} \int e^{-\frac{E}{k_0T}} d\Gamma. \quad (6.59)$$

Енергія газу є сумою енергій поступального, обертового і коливального рухів молекул:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{об}} + E_{\text{кол}}, \quad (6.60)$$

а елемент фазового об'єму дорівнює добутку

$$d\Gamma = d\Gamma_{\text{пост}} d\Gamma_{\text{об}} d\Gamma_{\text{кол}}. \quad (6.61)$$

Після підстановки (6.60) і (6.61) у (6.59) знаходимо

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{об}} Z_{\text{кол}}, \quad (6.62)$$

де

$$Z_{\text{пост}} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E_{\text{пост}}}{k_0T}} d\Gamma_{\text{пост}}; \quad (6.63)$$

$$Z_{\text{об}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2N}} \int e^{-\frac{E_{\text{об}}}{k_0T}} d\Gamma_{\text{об}}; \quad (6.64)$$

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int e^{-\frac{E_{\text{кол}}}{k_0T}} d\Gamma_{\text{кол}}. \quad (6.65)$$

Поступальний рух молекули є рухом її центра мас, тому статистична сума (6.62) збігається зі статистичною сумою для одноатомного газу (6.36) і має вигляд (6.42)

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V^N (2\pi m k_0 T)^{\frac{3N}{2}}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (6.66)$$

Для обчислення статистичної суми (6.64) спочатку запишемо її у вигляді

$$Z_{\text{об}} = (Z_0)_{\text{об}}^N, \quad (6.67)$$

де

$$Z_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int e^{-\frac{\epsilon_{\text{об}}}{k_0T}} (d\gamma_0)_{\text{об}} \quad (6.68)$$

– статистична сума для обертового руху однієї молекули.

Енергію обертального руху молекули запишемо як

$$\epsilon_{об} = \frac{L_1^2}{2I} + \frac{L_2^2}{2I}. \quad (6.69)$$

Тут I – момент інерції молекули відносно згаданих вище осей обертання, а L_1 , L_2 – моменти імпульсу.

Елемент фазового об'єму $(d\gamma_0)_{об}$ має вигляд

$$(d\gamma_0)_{об} = dL_1 dL_2 d\Omega_T. \quad (6.70)$$

У формулі (6.70) – елемент тілесного кута $d\Omega_T$ визначає орієнтацію осі молекули в просторі.

Після підстановки (6.69), (6.70) у (6.68) дістанемо

$$Z_{0об} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L_1^2}{2Ik_0T}} dL_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L_2^2}{2Ik_0T}} dL_2 \int_0^{4\pi} d\Omega_T. \quad (6.71)$$

Інтеграли за L_1 і L_2 належать до інтегралів Пуассона (див. дод. VI), тому знаходимо

$$Z_{0об} = \frac{2Ik_0T}{\hbar^2}, \quad (6.72)$$

отже,

$$Z_{об} = \left(\frac{2Ik_0T}{\hbar^2} \right)^N. \quad (6.73)$$

Для обчислення статистичної суми (4.65) запишемо

$$Z_{кол} = (Z_{0кол})^N, \quad (6.74)$$

де

$$Z_{0кол} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-\frac{\epsilon_{кол}}{k_0T}} (d\gamma_0)_{кол}. \quad (6.75)$$

Коливання атомів відбувається відносно центра мас молекули і їх можна розглядати як коливання однієї частинки зі зведеною масою молекули μ (див. [3]), тому енергію коливань можна записати як

$$\epsilon_{кол} = \frac{p_q^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 q^2}{2}. \quad (6.76)$$

Тут ω – частота коливань, q – зміщення частинки зі зведеною масою μ відносно центра мас, $p_q = \mu\dot{q}$.

Елемент фазового об'єму $d\gamma_{0 \text{ кол}}$ згідно з (6.76) має вигляд

$$(d\gamma_{0 \text{ кол}}) = dq dp_q. \quad (6.77)$$

Звідси знаходимо

$$Z_{0 \text{ кол}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_q^2}{2\mu k_0 T}} dp_q \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\mu\omega^2 q^2}{2k_0 T}} dq = \frac{k_0 T}{\hbar\omega}, \quad (6.78)$$

отже,

$$Z_{\text{кол}} = \left(\frac{k_0 T}{\hbar\omega} \right)^N. \quad (6.79)$$

У підсумку на підставі (6.62), (6.66), (6.73) і (6.79) дістанемо статистичну суму класичного двоатомного ідеального газу:

$$Z = \frac{V^N (2\pi m k_0 T)^{\frac{3N}{2}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2Ik_0 T}{\hbar^2} \right)^N \left(\frac{k_0 T}{\hbar\omega} \right)^N. \quad (6.80)$$

З формули (6.80) випливає рівняння стану

$$p = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_0 T}{V}, \quad (6.81)$$

яке збігається з рівнянням стану одноатомного ідеального газу.

Для внутрішньої енергії матимемо

$$U = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{2} Nk_0 T. \quad (6.82)$$

6.8. Теорема про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності та класична теорія теплоємності

Теорія теплоємності відіграла важливу роль у становленні статистичної фізики та вивченні атомно-молекулярної структури речовини у зв'язку з можливістю експериментальної перевірки її висновків і, отже, принципів, на яких вона побудована.

Класична теорія теплоємності ґрунтується на теоремі про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності, яка полягає в тому, що середня кінетична енергія, яка припадає на один ступінь вільності системи, дорівнює $\frac{1}{2} kT$.

Для доведення цієї теореми розглянемо класичну систему з N молекул, кожна з яких має f ступенів вільності, отже, повне число ступенів вільності системи $s = fN$.

Кінетична енергія є однорідною квадратичною функцією імпульсів (див. напр. [12]), тому можна записати

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \alpha_i p_i^2, \quad (6.83)$$

де α_i – сталі коефіцієнти.

Прикладом такої функції є енергія класичного одноатомного ідеального газу

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

Середнє значення \bar{E}_k обчислимо за допомогою класичного канонічного розподілу Гіббса (4.60)

$$\bar{E}_k = \int E_k dW = \frac{1}{J} \int E_k e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma. \quad (6.84)$$

Тут

$$J = \int e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma \quad (6.85)$$

– статистичний інтеграл (4.61),

$$E = E_k + U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \alpha_i p_i^2 + U(q_1, q_2, \dots, q_s) \quad (6.86)$$

– енергія системи, яка складається з кінетичних енергій молекул та їх потенціальних енергій, залежних від координат q_1, q_2, \dots, q_s ,

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^s dp_i dq_i = d\Gamma_p d\Gamma_q. \quad (6.87)$$

Отже,

$$\bar{E}_k = \frac{1}{J} \int E_k e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma = \frac{1}{J} \int E_k e^{-\frac{E_k}{k_0 T}} d\Gamma_p \int e^{-\frac{U}{k_0 T}} d\Gamma_q. \quad (6.88)$$

Враховуючи, що

$$J = \int e^{-\frac{E_k}{k_0 T}} d\Gamma_p \int e^{-\frac{U}{k_0 T}} d\Gamma_q, \quad (6.89)$$

після підстановки (6.89) у (6.88) і скорочення на інтеграл за координатами знаходимо

$$\bar{E}_k = \frac{\int E_k e^{-\frac{E_k}{k_0 T}} d\Gamma_p}{\int e^{-\frac{E_k}{k_0 T}} d\Gamma_p}. \quad (6.90)$$

Обчислення знаменника в (6.90) приводить до такого результату:

$$\begin{aligned} \int e^{-\frac{E_k}{k_0 T}} d\Gamma_p &= \prod_{i=1}^s \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2k_0 T}} dp_i = \prod_{i=1}^s \sqrt{\frac{2\pi k_0 T}{\alpha_i}} = \\ &= (2\pi k_0 T)^{\frac{s}{2}} \prod_{i=1}^s \frac{1}{\sqrt{\alpha_i}}. \end{aligned} \quad (6.91)$$

Чисельник у (6.90) є похідною знаменника за $\left(-\frac{1}{kT}\right)$:

$$\begin{aligned} \int E_k e^{-\frac{E_k}{k_0 T}} d\Gamma_p &= \frac{\partial}{\partial \left(-\frac{1}{k_0 T}\right)} (2\pi k_0 T)^{\frac{s}{2}} \prod_{i=1}^s \frac{1}{\sqrt{\alpha_i}} = \\ &= \frac{s}{2} (2\pi k_0 T)^{\frac{s}{2}} \prod_{i=1}^s \frac{1}{\sqrt{\alpha_i}}. \end{aligned} \quad (6.92)$$

Підставивши (6.91) і (6.92) в (6.90), дістанемо

$$\bar{E}_k = \frac{s}{2} k_0 T, \quad (6.93)$$

тому

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{\bar{E}_k}{s} = \frac{k_0 T}{2}, \quad (6.94)$$

тобто на один ступінь вільності припадає середня кінетична енергія $k_0 T / 2$.

Істотним моментом поданого доведення теореми є твердження про кінетичну енергію як однорідну квадратичну функцію імпульсів. Якщо потенціальна енергія є однорідною квадратичною функцією координат, тобто

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \beta_i q_i^2, \quad (6.95)$$

то за допомогою розрахунку, аналогічного наведеному вище, можна показати, що на один ступінь вільності припадає середня потенціальна енергія, яка дорівнює

$$\bar{\epsilon}_n = \frac{1}{2} k_0 T. \quad (6.96)$$

Такий висновок стосується, зокрема, коливальних ступенів вільності атомів у молекулах, кристалах тощо. Проте в загальному випадку потенціальна енергія не є однорідною квадратичною функцією координат, отже, теорема про рівнорозподіл енергії до неї не застосовна.

Використаємо теорему про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності для обчислення енергії та теплоємності деяких систем.

У випадку одноатомного ідеального газу молекула (атом) має три ступені вільності поступального руху, тому його внутрішня енергія дорівнює (див. також (6.45))

$$U = \frac{3}{2} Nk_0T, \quad (6.97)$$

а молярна теплоємність за постійного об'єму

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N_A k_0 = \frac{3}{2} R = 12,47 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}. \quad (6.98)$$

Експериментальні дані, які стосуються теплоємностей інертних газів і парів металів, цілком узгоджуються з теоретичним значенням (6.98), а також свідчать про їх незалежність від температури.

Молекула двоатомного газу має шість ступенів вільності, причому коливальному руху атомів відповідає середня енергія k_0T , у зв'язку з чим внутрішня енергія двоатомного газу дорівнює (див. також (6.82))

$$U = \frac{7}{2} Nk_0T, \quad (6.99)$$

а молярна теплоємність

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{7}{2} R = 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}. \quad (6.100)$$

Вимірювання теплоємностей двоатомних газів свідчить, що теплоємність $C_V = 7R/2$ має місце лише за високих температур. За кімнатних температур вона близька до значення $C_V = 5R/2$, а за низьких – прямує до значення $C_V = 3R/2$. Ці факти показують, що за низьких температур внесок теплоємності забезпечують лише ступені вільності поступального руху молекул, з підвищенням температури додаються ступені вільності обертального руху, а коливальні ступені вільності «розморожуються» лише за високих температур.

Розглянута залежність теплоємності двоатомного газу від температури свідчить про незастосовність у загальному випадку закону про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності, тобто про незастосовність до молекул методів класичної механіки. Аналогіч-

ний висновок впливає також із зіставлення експериментальних та теоретичних значень теплоємностей складних молекул і кристалів.

У випадку одноатомного кристала атоми здійснюють коливання навколо положень рівноваги, тобто мають три ступені вільності коливального руху. Тому, згідно з теоремою про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності, середня енергія коливань атомів кристала повинна дорівнювати

$$U = 3Nk_0T, \quad (6.101)$$

а молярна теплоємність

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R = 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (6.102)$$

Таку теплоємність одноатомний кристал має за температур, близьких до кімнатних (закон Дюлонга і Пті), тоді як за низьких температур теплоємність визначається законом Дебая

$$C_V = \alpha T^3, \quad (6.103)$$

де α – стала величина. Ця обставина свідчить, що за низьких температур істотного значення набувають квантові ефекти (див. п. 7.8).

6.9. Квантова теорія теплоємності двохатомних газів. Якісний аналіз

Як зазначалось вище, розбіжність між класичним теоретичним та експериментальними значеннями теплоємності двухатомних газів, її залежність від температури, розглянуті в п. 4.8, свідчать про обмежену застосовність до молекул законів класичної механіки та про необхідність урахування їх квантових властивостей.

Двохатомна молекула (H_2 , O_2 , N_2 , CO тощо) складається з двох атомних ядер та електронної оболонки. Тому її енергія є сумою енергії поступального руху як цілого та внутрішньої енергії, якою є енергія руху електронів, енергія коливань ядер та енергія обертання молекули:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{внут}} = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{ел}} + \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{об}}. \quad (6.104)$$

Кожний з доданків у (6.104) набуває дискретних (квантових) значень, однак кванти енергії, які відповідають різним доданкам, істотно відрізняються за чисельним значенням, що здебільшого і пояснює температурну залежність теплоємності двухатомного газу. Зупинимось на цьому докладніше.

Квантування енергії поступального руху молекул зумовлене їх розміщенням в обмеженому об'ємі як у потенціальному ящику, але у зв'язку з його макроскопічними розмірами квантуванням енергії в цьому випадку можна знехтувати і вважати її не перервною величиною. Для того щоб обґрунтувати такий висновок, нагадаємо (див. [3] п. 4.2), що енергія частинки з масою m в одновимірному потенціальному ящику завширшки a визначається за формулою

$$\epsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad n \in N, \quad (6.105)$$

тому різниця енергій сусідніх рівнів (енергія квантів) для значень $m = 5 \cdot 10^{-26}$ кг (маса молекули кисню), $a = 0,1$ м дорівнює

$$\Delta \epsilon_n = 6 \cdot 10^{-22} (2n+1) \text{ eV}, \quad n \in N. \quad (6.106)$$

З виразу (6.106) випливає, що навіть за великих значень квантового числа n енергія кванта $\Delta \epsilon_n$ залишається дуже малою, тобто дискретністю енергії ϵ_n можна знехтувати і вважати енергію неперервною. Це означає, що енергію поступального руху молекули також можна вважати неперервною величиною і що на один ступінь вільності поступального руху припадає середня енергія, яка дорівнює $\frac{1}{2} k_0 T$. Крім того, це означає, що в процесі теплообміну передусім змінюється енергія поступального руху молекул. Молярна теплоємність, зумовлена поступальним рухом молекул, визначається за формулою (6.98)

$$(C_V)_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R. \quad (6.107)$$

Квантування енергії електронів у молекулі має чітко виражений характер, причому різниця енергій основного і першого збудженого рівнів зазвичай дорівнює кільком електрон-вольтам. Згідно з формулою

$$\Delta \epsilon_{\text{ел}} = \frac{3}{2} k_0 T,$$

цій різниці відповідає середня енергія поступального руху молекули за температури в кілька тисяч кельвінів. Тому за не дуже високої температури електронна оболонка молекули залишається в основному стані, тобто електронні ступені вільності не впливають на теплоємність газу.

Коливання атомів (ядер) у молекулі відбуваються відносно центра мас. Використовуючи зведену масу молекули (див. [12])

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

де m_1 , m_2 – маси атомів (ядер), замість коливань атомів можна розглядати коливання частинки з масою μ , тобто лінійний гармонічний осцилятор з енергією

$$\epsilon_{\text{кол}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.108)$$

та з різницею енергій сусідніх рівнів

$$\Delta \epsilon_{\text{кол}} = \hbar \omega. \quad (6.109)$$

Частоти коливань двохатомних молекул наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Параметри деяких двохатомних молекул

Молекула	Відстань між атомами r_0 , нм	Момент інерції I , 10^{-47} кгм ²	Частота коливань ν , 10^{14} Гц	Енергія дисоціації D , еВ
H ₂	0,074	0,46	1,283	4,48
N ₂	0,11	13,84	0,708	7,38
O ₂	0,121	19,13	0,474	5,08
CO	0,113	14,37	0,651	9,61

За допомогою формули (6.109) і даних, поданих у табл. 1, знаходимо

$$\Delta \epsilon_{\text{кол}} (\text{H}_2) = 0,53 \text{ еВ}, \quad \Delta \epsilon_{\text{кол}} (\text{O}_2) = 0,2 \text{ еВ};$$

$$\Delta \epsilon_{\text{кол}} (\text{N}_2) = 0,29 \text{ еВ}, \quad \Delta \epsilon_{\text{кол}} (\text{CO}) = 0,27 \text{ еВ}.$$

Таким значенням енергії кванта коливального руху відповідає температура $T \sim (4000 \dots 1500)$ К. Це означає, що за $T \ll 2000$ К енергія поступального руху молекул не збуджує коливання молекули, тобто коливальні ступені вільності не дають внеску в теплоємність.

З точки зору обертового руху молекулу можна вважати жорстким ротатором з моментом інерції $I = \mu r_0^2$, в якому r_0 – рівноважна міжатомна відстань. Це твердження має наближений характер, тому що внаслідок коливань атомів міжатомна відстань r змінюється, отже, повинен змінюватись і момент інерції I . Проте якщо коливання гармонічні, тобто малі, $\Delta r \ll r_0$ і є підстави вважати, що під час обертання молекули величина r залишається сталою і дорівнює r_0 .

З курсу квантової механіки (див. [3]) відомо, що енергія просторового ротатора визначається за формулою

$$\epsilon_{об} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.110)$$

тому різниця енергій сусідніх рівнів оберального руху дорівнює

$$\Delta\epsilon_{об} = \frac{\hbar^2}{I}(l+1). \quad (6.111)$$

За допомогою даних табл. 1 знаходимо

$$\Delta\epsilon_{об}(\text{H}_2) = 1,5 \cdot 10^{-2} (l+1) \text{ еВ};$$

$$\Delta\epsilon_{об}(\text{O}_2) = 0,036 \cdot 10^{-2} (l+1) \text{ еВ};$$

$$\Delta\epsilon_{об}(\text{N}_2) = 0,05 \cdot 10^{-2} (l+1) \text{ еВ};$$

$$\Delta\epsilon_{об}(\text{CO}) = 0,048 \cdot 10^{-2} (l+1) \text{ еВ}.$$

Враховуючи, що температурі $T = 300 \text{ К}$ відповідає середня енергія поступального руху молекули $\bar{\epsilon}_{пост} = \frac{3}{2} k_0 T = 0,04 \text{ еВ}$, дійдемо висновку, що за не дуже низьких температур слід враховувати оберальні ступені вільності під час обчислення теплоємності газу.

6.10. Квантова теорія теплоємності двохатомних газів. Кількісний аналіз

Враховуючи, що в процесі теплообміну стан електронної системи молекули не змінюється, і нехтуючи зв'язком між коливальним та оберальним рухами, статистичну суму для двухатомного газу можна записати як добуток статистичних сум для поступального, коливального й оберального рухів молекул (див. також (6.62)):

$$Z = Z_{пост} \cdot Z_{кол} \cdot Z_{об}. \quad (6.112)$$

Тоді для внутрішньої енергії газу отримаємо вираз

$$U = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = U_{пост} + U_{кол} + U_{об}, \quad (6.113)$$

в якому

$$U_{пост} = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{пост}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_0 T; \quad (6.114)$$

$$U_{\text{кол}} = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}}{\partial T} \right)_{\nu} = N k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{0\text{кол}}}{\partial T} \right)_{\nu}; \quad (6.115)$$

$$U_{\text{об}} = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{об}}}{\partial T} \right)_{\nu} = N k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{0\text{об}}}{\partial T} \right)_{\nu}. \quad (6.116)$$

Тут враховано, що енергія поступального руху молекул визначається класичною формулою (6.97), а

$$Z_{\text{кол}} = (Z_{0\text{кол}})^N, \quad Z_{\text{об}} = (Z_{0\text{об}})^N, \quad (6.117)$$

де $Z_{0\text{кол}}$, $Z_{0\text{об}}$ – статистичні суми для коливального і обертового рухів однієї молекули, які обчислюються за формулами (див. (4.53))

$$Z_{0\text{кол}} = \sum_{\epsilon_{\text{кол}}} \Omega_0(\epsilon_{\text{кол}}) e^{-\frac{\epsilon_{\text{кол}}}{k_0 T}}; \quad (6.118)$$

$$Z_{0\text{об}} = \sum_{\epsilon_{\text{об}}} \Omega_0(\epsilon_{\text{об}}) e^{-\frac{\epsilon_{\text{об}}}{k_0 T}}. \quad (6.119)$$

У рівняннях (6.118) і (6.119) енергії $\epsilon_{\text{кол}}$, $\epsilon_{\text{об}}$ визначаються формулами (6.108) та (6.110)

$$\epsilon_{\text{кол}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad (6.120)$$

$$\epsilon_{\text{об}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.121)$$

а $\Omega_0(\epsilon_{\text{кол}})$, $\Omega_0(\epsilon_{\text{об}})$ – кратність виродження (статистична вага) коливальних та обертових рівнів енергії.

Рівні енергії лінійного гармонічного осцилятора невироджені, тобто $\Omega_0(\epsilon_{\text{кол}}) = 1$, тому

$$Z_{0\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar \omega}{k_0 T} \left(n + \frac{1}{2} \right)} = e^{-\frac{\hbar \omega}{2k_0 T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar \omega}{k_0 T} n}. \quad (6.122)$$

Величина $\hbar \omega / k_0$ має розмірність температури і називається *характеристичною температурою* для коливань молекули

$$T_{\kappa} = \frac{\hbar \omega}{k_0}. \quad (6.123)$$

Використовуючи в (6.122) позначення (6.123) та обчислюючи суму за n як суму членів нескінченної спадної геометричної прогресії, дістанемо

$$Z_{0\text{кол}} = e^{-\frac{T_K}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{T_K}{T}n} = \frac{e^{-\frac{T_K}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_K}{T}}}. \quad (6.124)$$

На підставі (6.115) і (6.124) знаходимо середню коливальну енергію

$$U_{\text{кол}} = Nk_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{e^{-\frac{T_K}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_K}{T}}} = \frac{1}{2} Nk_0 T_K \operatorname{cth} \frac{T_K}{2T} \quad (6.125)$$

і коливальну теплоємність

$$\begin{aligned} C_V \text{кол} &= \frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T} = \frac{1}{2} Nk_0 T_K \frac{\partial}{\partial T} \operatorname{cth} \frac{T_K}{2T} = \\ &= \frac{1}{4} Nk_0 \left(\frac{T_K}{T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{T_K}{2T}}. \end{aligned} \quad (6.126)$$

Проаналізуємо вирази (6.125) і (6.126).

За умови $T \gg T_K$, $T_K/(2T) \ll 1$,

отже,

$$e^{\pm \frac{T_K}{2T}} \approx 1 \pm \frac{T_K}{2T}$$

і гіперболічні функції набувають значень

$$\operatorname{sh} \frac{T_K}{2T} \approx \frac{T_K}{2T}, \quad \operatorname{cth} \frac{T_K}{2T} \approx \frac{2T}{T_K}.$$

Таким чином, за $T \gg T_K$

$$U_{\text{кол}} \approx Nk_0 T; \quad (6.127)$$

$$C_V \text{кол} \approx Nk_0, \quad (6.128)$$

а для 1 моля газу $U_{\text{кол}} \approx RT$, $C_V \text{кол} = R$. Ці результати узгоджуються з результатами класичної теорії теплоємності (див. п. 6.8).

За низьких температур, коли $T \ll T_K$, $T_K/2T \gg 1$, можна переконатися, що

$$\operatorname{sh} \frac{T_K}{2T} \approx \frac{1}{2} e^{\frac{T_K}{2T}}, \quad \operatorname{cth} \frac{T_K}{2T} \approx 1 + 2e^{-\frac{T_K}{2T}}.$$

Звідси на підставі (6.125) і (6.126) дістанемо

$$U_{\text{кол}} = \frac{1}{2} Nk_0 T_{\text{к}} + Nk_0 T_{\text{к}} e^{-\frac{T_{\text{к}}}{T}} = \frac{1}{2} Nk_0 T_{\text{к}}; \quad (6.129)$$

$$C_{V_{\text{кол}}} \approx Nk_0 \left(\frac{T_{\text{к}}}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_{\text{к}}}{T}} = 0. \quad (6.130)$$

Результат (6.130) суперечить класичній теорії теплоємності, але повністю узгоджується з експериментальними даними.

Характеристичні температури для коливань молекул наведено в табл. 2.

Т а б л и ц я 2. Характеристичні температури для коливань та обертань двоатомних молекул

Молекула	Колівальна характеристична температура $T_{\text{к}}$, К	Обертальна характеристична температура T_0 , К
H ₂	6100	85,4
N ₂	3340	2,9
O ₂	2230	2,1
CO	3070	2,8

З табл. 2 випливає, що температури близько 300 К задовольняють умову $T \ll T_{\text{к}}$, отже, за таких температур коливальна теплоємність двоатомних газів $C_{V_{\text{кол}}} \approx 0$, що узгоджується з результатами, отриманими в попередньому параграфі, та з експериментальними даними.

Легко бачити, що

$$\lim_{T \rightarrow 0} U_{\text{кол}} = \frac{1}{2} Nk_0 T_{\text{к}} = N \frac{\hbar \omega}{2}.$$

Енергія $U_0 = N\hbar\omega/2$ є енергією коливань молекул за абсолютного нуля і має назву *нульової енергії*; вона пов'язана з хвильовими властивостями мікрочастинок (див. [3] п. 4.5).

Перейдемо до обчислення обертальної енергії та обертальної теплоємності двоатомного газу.

Енергія обертального руху молекули визначається за формулою (6.121), причому рівні енергії, як свідчить квантова механіка, $(2l+1)$ -кратно вироджені, тобто $\Omega_0(\epsilon_{\text{об}}) = 2l+1$. Тоді, на підставі (6.119) і (6.121) можна записати

$$Z_{0\text{об}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Ik_0T}}. \quad (6.131)$$

Величина $T_0 = \frac{\hbar^2}{2Ik_0}$ називається *характеристичною температурою* для оберального руху молекул, отже,

$$Z_{0об} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{T_0 l(l+1)}{T}} \quad (6.132)$$

Значення характеристичних температур T_0 для деяких двохатомних газів наведено в табл. 2. На відміну від коливальних характеристичних температур вони дуже малі і, за винятком водню, менші, ніж температура конденсації газу за нормального тиску. Тому реальні температури двохатомних газів (крім водню та дейтерію) завжди задовольняють умову $T \gg T_0$. У цьому разі для обчислення суми в (6.132) можна використати формулу Ейлера-Маклорена

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) \approx \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0), \quad (6.133)$$

в якій слід покласти

$$f(x) = (2x+1)e^{-\frac{T_0}{T}x(x+1)}$$

Обчислюючи перший доданок у (6.133), дістанемо

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = \int_0^{\infty} (2x+1)e^{-\frac{T_0}{T}x(x+1)} dx = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_0}{T}(x^2+x)} d(x^2+x) = \frac{T}{T_0}$$

Решта доданків має вигляд

$$\frac{1}{2} f(0) = \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{12} f'(0) = \frac{1}{12} \left(2 - \frac{T_0}{T} \right), \quad \frac{1}{720} f'''(0) \approx -\frac{1}{60} \frac{T_0}{T}$$

У підсумку знаходимо

$$Z_{0об} = \frac{T}{T_0} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_0}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_0^2}{T^2} \right)$$

Враховуючи, що $T_0/T \ll 1$, обмежимося значенням

$$Z_{0об} \approx \frac{T}{T_0}, \quad (6.134)$$

тоді

$$U_{об} = Nk_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln(Z_{0об})}{\partial T} \right)_V = Nk_0 T; \quad (6.135)$$

$$C_{V\text{об}} = \frac{\partial U_{\text{об}}}{\partial T} = Nk_0. \quad (6.136)$$

Отримані результати збігаються з результатами класичної статистики (див. п. 6.8) і свідчать про необхідність урахування оберտальних ступенів вільності молекул двоатомного газу під час обчислення його термодинамічних параметрів.

Стосовно водню і дейтерію можна розглянути також випадок, коли $T \ll T_0$. Тоді в сумі (6.132) слід залишити лише перші найбільші доданки:

$$Z_{0\text{об}} \approx 1 + 3e^{-\frac{2T_0}{T}}.$$

У цьому випадку матимемо

$$U_{\text{об}} = Nk_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{0\text{об}}}{\partial T} \right)_V = 6Nk_0 T_0 e^{-\frac{2T_0}{T}};$$

$$C_{V\text{об}} = \frac{\partial U_{\text{об}}}{\partial T} = 12Nk_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 e^{-\frac{2T_0}{T}},$$

тобто за $T \rightarrow 0$ $C_{V\text{об}} \rightarrow 0$.

Зробимо деякі висновки. По-перше, слід зауважити, що правильні значення енергії та теплоємності (а також інших термодинамічних параметрів) двоатомних газів для широкого діапазону температур можна дістати лише за допомогою квантової теорії.

По-друге, теплоємність двоатомного газу істотно залежить від значення температури відносно характеристичних температур для коливального (T_k) та оберտального (T_0) рухів молекули.

Якщо $T < T_0$, внесок у теплоємність дає лише поступальний рух молекул і

$$C_V = C_{V\text{пост}} = \frac{3}{2} Nk_0.$$

За умови $T_0 < T < T_k$ до теплоємності додається внесок, зумовлений оберտальним рухом молекул, тоді

$$C_V = C_{V\text{пост}} + C_{V\text{об}} = \frac{5}{2} Nk_0.$$

Нарешті, за високих температур, коли виконується умова $T > T_k$, додається коливальна теплоємність:

$$C_V = C_{V\text{пост}} + C_{V\text{об}} + C_{V\text{кол}} = \frac{7}{2} Nk_0.$$

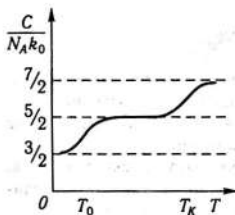


Рис. 6.2. Схематичне зображення температурної залежності теплоємності двоатомного газу

Отже, залежність теплоємності двоатомного газу від температури можна зобразити схематично за допомогою графіка, наведеного на рис. 6.2.

Розрахунок статистичної суми і термодинамічних величин для багатоатомних газів виконують за схемою, використаною для двоатомних газів, але він значно складніший, у зв'язку з чим ми його не розглядаємо. Однак зауважимо, що за невисоких температур теплоємність багатоатомного газу, як і двоатомного, визначається лише поступальним і обертальним рухами молекул.

6.11. Класичний реальний газ

Знайдені в п. 6.5 термодинамічні функції та рівняння стану стосуються одноатомного ідеального газу, в якому не враховується взаємодія між атомами та їх розміри. Вважалось, що атоми взаємодіють лише під час пружних зіткнень. Таке наближення застосовне, якщо газ достатньо розріджений і середні відстані між атомами значно перевищують їхні розміри.

Однак зі збільшенням густини газу його властивості починають залежати від взаємодії між атомами. В цьому випадку, зокрема, рівняння стану

$$pV = RT$$

стає неточним і необхідно використовувати складніші рівняння стану, одним з яких є рівняння Ван дер Ваальса.

У зв'язку з цим постає завдання обчислення статистичної суми для класичного одноатомного реального (неідеального) газу, за допомогою якої можна знайти рівняння стану та інші термодинамічні функції з урахуванням взаємодії між атомами та їхніх розмірів.

Для подібного розрахунку слід знати характер міжмолекулярної (міжатомної) взаємодії, яка істотно залежить від відстані r між центрами атомів.

За умови $r > d$ (d – діаметр атома) взаємодія має характер взаємного притягання. Квантомеханічний розрахунок (див. наприклад, [3], п. 7.5) показує, що в цьому разі потенціальна енергія

взаємодії двох атомів, які в основному стані не мають електродипольного моменту, набирає вигляду

$$u(r) = -\frac{A}{r^6},$$

де A – стала величина.

Якщо $r \leq d$, виникає сильне взаємне відштовхування атомів, зумовлене переважно перекриттям їхніх електронних оболонок. Точний закон відштовхування в загальному випадку невідомий. Найчастіше його записують як

$$u(r) \sim e^{-cr},$$

або

$$u(r) \sim \frac{1}{r^n}, \quad 8 \leq n \leq 12.$$

На підставі експериментальних даних і теоретичних досліджень залежність $u = u(r)$ для значень $0 < r < \infty$ зображається кривою, поданою на рис. 6.3, де значення $r = d$ можна вважати ефективним діаметром атома, ϵ – це енергія взаємодії на рівноважній відстані (глибина потенціальної ями).

Зауважимо, що якісна залежність, зображена на рис. 6.3, застосовна як до взаємодії між атомами одноатомного газу, так і до міжмолекулярної взаємодії в багатоатомних газах.

Аналітично взаємодію між атомами можна описати за допомогою потенціалу Ленарда-Джонса

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right\}. \quad (6.137)$$

Перший доданок відповідає відштовхуванню атомів за $r \leq d$ і визначає ліву гілку графіка на рис. 6.3. Другий доданок є енергією взаємного притягання атомів за $r > d$ та визначає праву гілку графіка.

Перейдемо тепер до обчислення статистичної суми, яка у випадку класичної системи визначається за формулою (4.62)

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma. \quad (6.138)$$

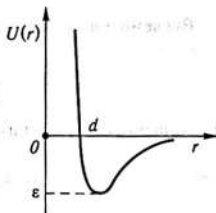


Рис. 6.3. Залежність енергії міжатомної взаємодії від міжатомної відстані

Енергія одноатомного класичного реального газу є сумою кінетичних енергій поступального руху атомів і потенціальних енергій їх взаємодії між собою, тобто

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j>i}^N u(r_{ij}). \quad (6.139)$$

У подвійній сумі за i, j мають бути відсутніми доданки з $j = i$, які відповідають взаємодії молекул з самими собою, та повинно бути виключене повторення однакових доданків $u(r_{ij}) = u(r_{ji})$, у зв'язку з чим зазначено, що підсумовування за j стосується значень $j > i$.

Підставляючи (6.139) у (6.138) і враховуючи, що

$$d\Gamma = \prod_{k=1}^N dV_{pk} dV_k,$$

дістанемо

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mk_0T}} dV_{pi} \int \prod_{i,j>i}^N e^{-\frac{u(r_{ij})}{k_0T}} \prod_{k=1}^N dV_k. \quad (6.140)$$

Інтеграл за імпульсами обчислено в п. 6.4, тому на підставі отриманих результатів можна записати

$$Z = \frac{(2\pi mk_0T)^{3/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} J_V, \quad (6.141)$$

де J_V – інтеграл за координатами:

$$J_V = \int \prod_{i,j>i}^N e^{-\frac{u(r_{ij})}{k_0T}} \prod_{k=1}^N dV_k. \quad (6.142)$$

Введемо допоміжну функцію

$$f_{ij} = e^{-\frac{u(r_{ij})}{k_0T}} - 1 \quad (6.143)$$

і запишемо за її допомогою інтеграл (6.142):

$$J_V = \int \prod_{i,j>i}^N (1 + f_{ij}) \prod_{k=1}^N dV_k. \quad (6.144)$$

Розглянемо підінтегральний добуток

$$\prod_{i,j>i}^N (1+f_{ij}) = (1+f_{12})(1+f_{13})\dots(1+f_{23})(1+f_{24})\dots(1+f_{34})\dots$$

Розкриваючи дужки, його можна записати у вигляді

$$\prod_{i,j>i}^N (1+f_{ij}) = 1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{23} + \dots + f_{12}f_{13} + \dots + f_{12}f_{13}f_{14} + \dots \quad (6.145)$$

З рівняння (6.143) випливає, що функція f_{ij} відмінна від нуля лише за малих значень r_{ij} ($r_{ij} \lesssim 3d$), тобто зі зближенням двох атомів. Відповідно добутки $f_{12}f_{13}$, $f_{12}f_{13}f_{14}$ тощо відмінні від нуля за одночасного зближення трьох, чотирьох і більше атомів. Проте в газі ймовірністю одночасного зближення трьох і більше атомів можна знехтувати, тому

$$\prod_{i,j>i}^N (1+f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i,j>i} f_{ij}. \quad (6.146)$$

Після підстановки (6.146) у (6.144) знаходимо

$$J_V = \int \left(1 + \sum_{i,j>i} f_{ij} \right) \prod_{k=1}^N dV_k = V^N + \sum_{i,j>i} \int f_{ij} \prod_{k=1}^N dV_k. \quad (6.147)$$

Функції $u(r_{ij})$, f_{ij} мають однаковий вигляд для довільної пари атомів, тому

$$\begin{aligned} J_V &= V^N + \frac{N^2}{2} \int f_{ij} dV_i dV_j \int \prod_{k \neq i,j}^N dV_k = \\ &= V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ij} dV_i dV_j, \end{aligned} \quad (6.148)$$

де $N(N-1)/2 = N^2/2$ – число пар молекул (число сполучень з N за 2).

Використаємо сферичну систему координат, початок якої сумістимо з атомом під номером i , тоді функція $f_{ij} = f(r_{ij})$ залежатиме лише від координат j -го атома, отже,

$$\begin{aligned} J_V &= V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f(r_j) dV_j \int dV_i = \\ &= V^N \left\{ 1 + \frac{N^2}{2V} \int f(r) dV \right\}. \end{aligned} \quad (6.149)$$

Увівши позначення

$$B(T) = \int f(r) dV, \quad (6.150)$$

можна записати

$$J_V = V^N \left\{ 1 + \frac{N^2}{2V} B(T) \right\}, \quad (6.151)$$

тоді після підстановки (6.151) у (6.141) дістанемо статистичну суму Z у вигляді

$$Z = Z_{\text{id}} \left\{ 1 + \frac{N^2}{2V} B(T) \right\}, \quad (6.152)$$

де Z_{id} — статистична сума для ідеального газу, яка визначається за формулою (6.42)

$$Z_{\text{id}} = \frac{V^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}$$

За допомогою (6.152) знаходимо вільну енергію реального газу

$$F = -k_0 T \ln Z = -k_0 T \ln Z_{\text{id}} - k_0 T \ln \left\{ 1 + \frac{N^2}{2V} B(T) \right\}. \quad (6.153)$$

Надалі розглянемо випадок, коли

$$\frac{N^2}{2V} B(T) \ll 1. \quad (6.154)$$

Враховуючи, що за $|x| \ll 1$ $\ln(1+x) = x$, отримаємо

$$F = F_{\text{id}} - \frac{k_0 T N^2}{2V} B(T),$$

а рівняння стану запишемо як

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_0 T}{V} - \frac{k_0 T N^2}{2V^2} B(T). \quad (6.155)$$

Розглянемо тепер функцію $B(T)$. Враховуючи (6.143), матимемо

$$\begin{aligned} B(T) &= \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{k_0 T}} - 1 \right) r^2 dr \int_0^{4\pi} d\Omega = 4\pi \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{k_0 T}} - 1 \right) r^2 dr = \\ &= 4\pi \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{k_0 T}} - 1 \right) r^2 dr + 4\pi \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{k_0 T}} - 1 \right) r^2 dr. \end{aligned}$$

Для значень $0 \leq r \leq d$ $u(r) \rightarrow \infty$, тому $\exp\left(-\frac{u(r)}{k_0T}\right) = 0$, а для значень $r > d$ $u/(k_0T) \ll 1$, отже,

$$e^{-\frac{u(r)}{k_0T}} \approx 1 - \frac{u(r)}{k_0T}.$$

Враховуючи ці зауваження, знаходимо

$$\begin{aligned} B(T) &= 4\pi \int_0^d (-1)r^2 dr - 4\pi \cdot \frac{1}{k_0T} \int_d^\infty u(r)r^2 dr = \\ &= -\frac{4}{3}\pi d^3 - \frac{4\pi}{k_0T} \int_d^\infty u(r)r^2 dr. \end{aligned} \quad (6.156)$$

Після підстановки (6.156) у (6.155) матимемо рівняння стану реального газу у вигляді

$$p = \frac{Nk_0T}{V} + \frac{Nk_0T}{V^2}b - \frac{a}{V^2}, \quad (6.157)$$

де використано позначення

$$a = -2\pi N^2 \int_d^\infty u(r)r^2 dr > 0, \quad b = \frac{2\pi N}{3}d^3 = 4Nv_0, \quad (6.158)$$

v_0 – об'єм молекули (атома).

Перепишемо рівняння (6.157) як

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{Nk_0T}{V^2}(V+b)$$

і помножимо його на $V-b$:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = \frac{Nk_0T}{V^2}(V^2 - b^2). \quad (6.159)$$

Нехтуючи в правій частині рівняння (6.159) величиною b^2 , дістанемо рівняння Ван дер Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = Nk_0T, \quad (6.160)$$

яке для одного моля газу записується так:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (6.161)$$

Розглянемо зміст сталих Ван дер Ваальса a і b .

З графіка, зображеного на рис. 6.1, випливає, що за значень r у межах $d < r < \infty$ $u(r) < 0$, тому згідно з (6.158) стала a пов'язана із взаємним притяганням атомів, внаслідок чого вони відтягуються від стінок посудини, а тиск газу на стінки зменшується відповідно до (6.157).

Стала Ван дер Ваальса $b = 4Nv_0$ враховує власний об'єм атомів, за рахунок якого вільний для руху атомів об'єм зменшується, а тиск відповідно збільшується.

Зазначимо також, що хоча критерій (6.154)

$$\frac{N^2 B(T)}{2V} \ll 1,$$

на основі якого було обґрунтоване рівняння Ван дер Ваальса, виконується, докладніші розрахунки показують, що рівняння (6.161) для дуже розрідженого газу застосовне і до газів зі звичайними густинами. Лише за великих густин і за низьких температур, близьких до температури конденсації, воно в кількісному вираженні стає незадовільним, хоча залишається застосовним для якісного аналізу властивостей газу і частково рідин.

Задачі до розділу 6

6.1. Яка частка молекул ідеального газу має швидкості в інтервалі $0 \ll v \ll v_n$, де v_n – найімовірніша швидкість?

Розв'язання. Якщо ввести відносну швидкість

$$u = \frac{v}{v_n},$$

тоді розподіл Максвелла (6.17) можна записати у вигляді

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du. \quad (1)$$

Число молекул N_1 , для яких $v \leq v_n$, тобто $u \leq 1$, дорівнює

$$N_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-u^2} u^2 du. \quad (2)$$

Обчислюючи інтеграл в (2) частинами, знайдемо

$$\frac{N_1}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} u e^{-u^2} \Big|_0^1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-u^2} du. \quad (3)$$

Перший доданок в (3) має значення 0,4151. Другий доданок є інтегралом похибок (див. дод. VIII). У нашому випадку він дорівнює 0,8427, тому

$$\frac{N_1}{N} = 0,4276, \text{ тобто}$$

$$\frac{N_1}{N} \cdot 100\% = 43\%.$$

6.2. Знайти число молекул кисню, що містяться за нормальних умов в 1 см^3 і мають швидкості в інтервалі від 600 м/с до 610 м/с .

Розв'язання. У цьому разі інтервал швидкості малий ($\Delta v \ll v$), тому за допомогою розподілу Максвелла можна записати

$$\Delta N = 4\pi N_0 \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_0 T}} v^2 \Delta v,$$

де $N_0 = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – число молекул газу в 1 см^3 за нормальних умов. Враховуючи далі, що $T = 273 \text{ К}$, $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $v = 600 \text{ м/с}$, а $m = M/N_A$ (M – молярна маса кисню), знаходимо $\Delta N = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

6.3. Знайти найімовірнішу кінетичну енергію молекули ідеального газу ϵ_n .

Розв'язання. Якщо в розподілі Максвелла перейти від швидкості v до кінетичної енергії $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$, дістанемо (див. також (6.20))

$$f(\epsilon) = \frac{dw}{d\epsilon} = \frac{4\sqrt{2}\pi}{(2\pi k_0 T)^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon}{k_0 T}} \sqrt{\epsilon}.$$

Дослідивши функцію розподілу $f(\epsilon)$ на максимум, знайдемо найімовірнішу енергію у вигляді

$$\epsilon_n = \frac{1}{2} k_0 T.$$

Зауважимо, що $\epsilon_n \neq \frac{1}{2}mv_n^2 = k_0 T$.

6.4. Обчислити за допомогою барометричної формули висоту h , на якій за 0° С тиск повітря втричі менший, за $h = 0$.

Відповідь. $h = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p} = 8,76 \text{ км}$.

6.5. У вертикальній циліндричній посудині заввишки H міститься 1 моль одноатомного ідеального газу за температури T . Враховуючи поле тяжіння і вважаючи його однорідним, знайти енергію та теплоємність газу.

Розв'язання. Енергію газу U шукатимемо у вигляді

$$U = \bar{N} N_A \bar{\epsilon},$$

де $\bar{\epsilon}$ – середня енергія однієї частинки і має вигляд

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_n = \frac{3}{2} k_0 T + \bar{\epsilon}_n.$$

Тут $\bar{\epsilon}_k$ – середня кінетична енергія, а $\bar{\epsilon}_n$ – середня потенціальна енергія частинки в гравітаційному полі, яку запишемо

$$\bar{\epsilon}_n = \int \epsilon_n dw,$$

де $\epsilon_n = mgz$, а ймовірність dw визначається за розподілом Больцмана (6.22)

$$dw = \text{const} e^{-\frac{mgz}{k_0 T}} dz = \frac{e^{-\frac{mgz}{k_0 T}} dz}{\int_0^H e^{-\frac{mgz}{k_0 T}} dz}$$

Отже,

$$\bar{\epsilon}_n = \frac{mg \int_0^H ze^{-\frac{mgz}{k_0T}} dz}{\int_0^H e^{-\frac{mgz}{k_0T}} dz}.$$

Виконавши інтегрування, знайдемо

$$\bar{\epsilon}_n = k_0T - \frac{mgH}{e^{\frac{mgH}{k_0T}} - 1}.$$

Енергія газу та його теплоємність дорівнюють

$$U = (\bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_n) N_A = \frac{5}{2} RT - \frac{mgHN_A}{e^{\frac{mgH}{k_0T}} - 1};$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{2} R - R \left(\frac{mgH}{k_0T} \right)^2 \frac{e^{\frac{mgH}{k_0T}}}{\left(e^{\frac{mgH}{k_0T}} - 1 \right)^2}.$$

6.6. Яка частка молекул кисню земної атмосфери може подолати гравітаційне поле Землі за температури 300 К?

Розв'язання. Згідно з (6.33) концентрація молекул земної атмосфери на відстані R від центра Землі визначається за формулою

$$n = n_0 e^{-\frac{mgR_0}{k_0T} \left(1 - \frac{R_0}{R} \right)},$$

де R_0 – радіус Землі, m – маса молекули, n_0 – концентрація молекул за $R = R_0$.

Якщо молекула долає гравітаційне поле, тоді $R \rightarrow \infty$, отже,

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{MgR_0}{RT}}.$$

Тут враховано, що $m = M / N_A$, $k_0 N_A = R$.

Підставивши значення $M = 0,032$ кг/моль, $g = 9,81$ м/с², $R_0 = 6,37 \cdot 10^6$ м, $R = 8,31$ Дж/(моль · К), $T = 300$ К, знайдемо

$$\frac{n}{n_0} = e^{-802} = 10^{-348} \rightarrow 0.$$

Отже, кисень утримується в атмосфері гравітаційним полем Землі.

6.7. Знайти внутрішню енергію та теплоємність одного моля одноатомного ідеального газу з енергією частинки $\epsilon = cp$, де c – швидкість світла у вакуумі, p – імпульс.

Розв'язання. В цьому випадку енергія газу з N частинок дорівнює

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N (c p_i),$$

тому статистична сума має вигляд

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{c p_i}{k_0 T}} dV_i dV_{p_i}.$$

Враховуючи, що $dV_{p_i} = p_i^2 dp_i d\Omega_{p_i}$, після обчислення інтегралів матимемо

$$Z = \left(\frac{V e k_0^3 T^3}{N \pi^2 \hbar^3 c^3} \right)^N.$$

Енергія U дорівнює

$$U = k_0 T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = 3N k_0 T,$$

а теплосмність (молярна)

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R.$$

6.8. Визначити відношення коливальних характеристичних температур молекул H_2 і D_2 (звичайний і важкий водень – дейтерій) за умови, що квазіпружна стала в обох випадках однакова.

Розв'язання. Коливальна характеристична температура для двоатомних газів визначається (див. (6.123))

$$T_K = \frac{\hbar \omega}{k_0}.$$

Частота ω дорівнює

$$\omega = \sqrt{\frac{\chi}{\mu}},$$

де χ – квазіпружна стала; μ – зведена маса молекули, яка для двоатомної молекули обчислюється за формулою

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Отже,

$$T_K = \frac{\hbar}{k_0} \sqrt{\frac{\chi}{\mu}}.$$

а шукане відношення має вигляд

$$\frac{T_K(\text{H}_2)}{T_K(\text{D}_2)} = \sqrt{\frac{\mu(\text{H}_2)}{\mu(\text{D}_2)}} = \sqrt{\frac{m(\text{D})}{m(\text{H})}} = \sqrt{2}.$$

Розділ 7

КВАНТОВИЙ ІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ

У попередньому розділі методи статистичної фізики були застосовані для обчислення термодинамічних функцій найпростішої макроскопічної системи – класичного ідеального газу. Проте в п. 4.1 зазначалось, що макросистема в принципі є квантовою системою і вважати її класичною можна лише в граничному випадку, коли стан мікрочастинок, з яких вона складається, можна характеризувати за допомогою координат та імпульсів. Однак навіть тоді для отримання коректних результатів під час обчислення термодинамічних функцій потрібно враховувати співвідношення невизначеностей для координат та імпульсів, тобто квантові властивості мікрочастинок (див. п. 4.3).

З іншого боку, існують макроскопічні системи, які можна вважати ідеальними газами, тобто нехтувати взаємодією між частинками. Проте їхній стан описувати за допомогою координат та імпульсів неможливо, у зв'язку з чим спроби застосувати до них методи класичної статистики, зокрема закон рівнорозподілу енергії за ступенями вільності, призводять до результатів, які не узгоджуються з експериментальними фактами. До таких систем належать, наприклад, сукупність вільних електронів у металах, електромагнітне випромінювання як фотонний газ тощо.

Ідеальний газ, до частинок якого координати та імпульси незастосовні, а їхній стан визначається хвильовою функцією (квантовими числами), називається *квантовим ідеальним газом*.

Методи статистичної фізики і у випадку класичних, і у випадку квантових систем ґрунтуються на канонічному розподілі Гіббса, який для квантових систем записується у вигляді (4.51), для класичних – у вигляді (4.60), а якщо система обмінюється з термостатом енергією і частинками, – у вигляді великого канонічного розподілу Гіббса (5.60).

Застосовуючи методи статистичної фізики до квантового ідеального газу, крім дискретності станів потрібно враховувати також

принцип тотожності, з якого випливає поділ мікрочастинок на бозони і ферміони та принцип заборони Паулі, згідно з яким у певному квантовому стані може перебувати лише один ферміон. У випадку класичної статистики, зокрема під час виведення розподілу Больцмана (6.58), поділ частинок на бозони і ферміони не враховується. Пояснюється це тим, що число доступних мікростанів для частинки класичного ідеального газу значно перевищує число самих частинок, тому ймовірність перебування в одному і тому самому мікростані двох або більшого числа частинок практично дорівнює нулю, отже відмінність між бозонами і ферміонами не має ніякого значення (критерій застосовності класичної частинки подано в п. 7.3).

Якщо ідеальний газ квантовий, число доступних мікростанів частинок неістотно перевищує кількість частинок, унаслідок чого ймовірність перебування в одному і тому самому квантовому стані двох або більшого числа частинок відмінна від нуля, тому відмінність між бозонами та ферміонами є важливою.

7.1. Розподіл Фермі–Дірака і Бозе–Ейнштейна

Розглянемо квантовий ідеальний газ з N частинок у стані термодинамічної рівноваги. Позначимо хвильові функції частинок газу як ψ_α , де α – сукупність квантових чисел, які визначають стан частинки.

N частинок газу якимось чином будуть розподілені за квантовими станами α , причому число частинок n_α в квантовому стані α завдяки зіткненням між частинками весь час змінюватиметься. Проте якщо газ перебуває в рівноважному стані, число n_α змінюватиметься навколо деякого середнього значення \bar{n}_α , яке і потрібно обчислити.

З цією метою сукупність n_α частинок розглядатимемо як підсистему зі змінним числом частинок у термостаті, яким вважатимемо частинки в інших квантових станах, і застосуємо до неї великий канонічний розподіл Гіббса (5.60)

$$w(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\mu n - \varepsilon}{k_0 T}}}{\sum_{\varepsilon, n} \Omega(\varepsilon, n) e^{-\frac{\mu n - \varepsilon}{k_0 T}}} \quad (7.1)$$

Оскільки всі n_α частинки перебувають в одному й тому самому квантовому стані α і мають однакову енергію ϵ_α , то $n = n_\alpha$, $\epsilon = \epsilon_\alpha n_\alpha$, $\Omega = 1$ і замість (7.1) отримаємо

$$w(n_\alpha) = \frac{e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha n_\alpha}{k_0 T}}}{\sum_{n_\alpha} e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha n_\alpha}{k_0 T}}}. \quad (7.2)$$

Формула (7.2) визначає ймовірність перебування в квантовому стані Ψ_α n_α частинок, тому значення \bar{n}_α запишемо як

$$\bar{n}_\alpha = \sum_{n_\alpha} n_\alpha w(n_\alpha) = \frac{\sum_{n_\alpha} n_\alpha e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha n_\alpha}{k_0 T}}}{\sum_{n_\alpha} e^{\frac{\mu - \epsilon_\alpha n_\alpha}{k_0 T}}}. \quad (7.3)$$

Для зручності подальших обчислень введемо позначення

$$\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{k_0 T} = \beta, \quad (7.4)$$

тоді замість (7.3) можна записати

$$\bar{n}_\alpha = \frac{\sum_{n_\alpha} n_\alpha e^{\beta n_\alpha}}{\sum_{n_\alpha} e^{\beta n_\alpha}} = \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n_\alpha} e^{\beta n_\alpha}}{\sum_{n_\alpha} e^{\beta n_\alpha}}. \quad (7.5)$$

Подальші обчислення виконуватимемо окремо для газу ферміонів і для газу бозонів.

Припустимо спочатку, що квантовий ідеальний газ складається з ферміонів. Тоді, згідно з принципом Паулі, в квантовому стані α може перебувати лише один ферміон ($n_\alpha = 0, 1$), отже,

$$\sum_{n_\alpha} e^{\beta n_\alpha} = \sum_{n_\alpha=0}^1 e^{\beta n_\alpha} = 1 + e^\beta. \quad (7.6)$$

Таким чином, на підставі (7.5) і (7.6) для газу ферміонів дістанемо

$$\bar{n}_\alpha = \frac{\frac{\partial}{\partial \beta} (1 + e^\beta)}{1 + e^\beta} = \frac{e^\beta}{1 + e^\beta} = \frac{1}{e^{-\beta} + 1}. \quad (7.7)$$

Враховуючи (7.4) та опускаючи індекс α , знаходимо число ферміонів у квантовому стані з енергією ϵ у вигляді *розподілу Фермі-Дірака*

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} + 1}. \quad (7.8)$$

Якщо квантовий ідеальний газ складається з бозонів, на які принцип Паулі не поширюється, число частинок у квантовому стані α може мати довільне значення ($0 \leq n_\alpha \leq N$), отже,

$$\sum_{n_\alpha} e^{\beta n_\alpha} = \sum_{n_\alpha=0}^N e^{\beta n_\alpha}. \quad (7.9)$$

Число частинок газу дуже велике, тому можна вважати, що $N \rightarrow \infty$, але тоді сума (7.9) буде збіжною, якщо $e^\beta < 1$, тобто за умови $\beta < 0$ або

$$\frac{\mu - \epsilon_\alpha}{k_0 T} < 0. \quad (7.10)$$

У цьому випадку сума (7.9) буде сумою членів нескінченної спадної геометричної прогресії:

$$\sum_{n_\alpha} e^{\beta n_\alpha} = \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} e^{\beta n_\alpha} = \frac{1}{1 - e^\beta}. \quad (7.11)$$

Після підстановки (7.11) у (7.5) знаходимо

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{1 - e^\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{1 - e^\beta} = \frac{1}{e^{-\beta} - 1}.$$

З урахуванням (7.4) середнє число бозонів у квантовому стані з енергією ϵ дорівнює

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} - 1}. \quad (7.12)$$

Формула (7.12) називається *розподілом Бозе-Ейнштейна*.

Зауважимо, що із (7.10) випливає важливий висновок щодо хімічного потенціалу бозонів. Він полягає в тому, що хімічний потенціал бозонів повинен задовольняти умову (див. також п. 7.4).

$$\mu \leq 0. \quad (7.13)$$

7.2. Термодинамічні функції та рівняння стану квантового ідеального газу

Вважатимемо, що квантовий ідеальний газ складається з N однакових частинок, кожна з яких має масу m та спин l_s . Число мікростанів однієї частинки для інтервалу енергії від ϵ до $\epsilon + d\epsilon$ згідно з (4.26) і (4.27) визначається за формулою

$$dg = aV \sqrt{\epsilon} d\epsilon, \quad (7.14)$$

в якій

$$a = \frac{m^{3/2} (2l_s + 1)}{\sqrt{2\pi^2} \hbar^3}. \quad (7.15)$$

Якщо \bar{n} – середнє число частинок в одному квантовому стані, то добуток $\bar{n}dg$ є середнім числом частинок, енергії яких містяться в інтервалі $d\epsilon$, тому повне число частинок N дорівнює

$$N = \int \bar{n} dg,$$

де інтеграл обчислюється за ϵ в межах від $\epsilon = 0$ до $\epsilon = \infty$.

Ураховуючи, що функція \bar{n} визначається за формулами (7.8) і (7.12), знаходимо

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} \pm 1}. \quad (7.16)$$

Знак «+» стосується ферміонів, а знак «-» – бозонів.

Співвідношення (7.16) визначає хімічний потенціал μ в неявному вигляді, оскільки інтеграл за допомогою скінченних аналітичних виразів не обчислюється.

Добуток $\epsilon \bar{n} dg$ дорівнює сумарній енергії частинок, кожна з яких має енергію в інтервалі від ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, тому внутрішню енергію газу визначають за формулою

$$U = \int \epsilon \bar{n} dg = aV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} \pm 1}. \quad (7.17)$$

Співвідношення (7.16) і (7.17) дають можливість знайти рівняння стану квантового ідеального газу. З цією метою скористаємось великим термодинамічним потенціалом Гіббса $G = -pV$

(див. (2.54)). На підставі (2.56) число частинок у системі визначається за співвідношенням

$$N = - \left(\frac{\partial G}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad (7.18)$$

тому

$$G = - \int N d\mu.$$

З урахуванням (7.16) і того, що за $\mu = -\infty$ $N = 0$, можна записати

$$G = -aV \int_{-\infty}^{\mu} d\mu \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_0 T}} \pm 1}. \quad (7.19)$$

Замінімо в (7.19) почерговість інтегрування за μ та ϵ і використаємо співвідношення

$$\frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_0 T}} \pm 1} = \pm k_0 T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon}{k_0 T}} \right),$$

в результаті чого матимемо

$$\begin{aligned} G &= -aV \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} d\epsilon \int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_0 T}} \pm 1} = \mp aV k_0 T \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} d\epsilon \int_{-\infty}^{\mu} d \left[\ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon}{k_0 T}} \right) \right] = \\ &= \mp aV k_0 T \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon}{k_0 T}} \right) d\epsilon = -\frac{2}{3} aV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_0 T}} \pm 1}. \quad (7.20) \end{aligned}$$

Останній інтеграл у (7.20) отримано в результаті обчислення попереднього інтеграла частинами.

Ураховуючи (7.17) і рівність $G = -pV$, дістанемо з (7.20) рівняння стану квантового ідеального газу у вигляді

$$pV = \frac{2}{3} U. \quad (7.21)$$

Аналізуючи рівняння стану (7.21), зазначимо, що за формою воно збігається з рівнянням стану класичного ідеального газу, для якого $pV = Nk_0 T$, $U = \frac{3}{2} Nk_0 T$, отже, $pV = \frac{2}{3} U$.

Однак для квантового ідеального газу залежність $U = U(T)$ у загальному випадку залишається невідомою, оскільки інтеграл у (7.17) у скінченних аналітичних виразах не обчислюється, отже, і простої залежності енергії та тиску від температури не існує.

7.3. Перехід до класичної статистики. Виродження газу

Основою класичної статистики ідеального газу є розподіл Больцмана (6.58)

$$\bar{n} = e^{\frac{\mu - \epsilon}{k_0 T}} \quad (7.22)$$

або еквівалентний йому розподіл Максвелла (6.14), тоді як основою статистики квантового ідеального газу є розподіл Фермі-Дірака (7.8) для фермі-газу та розподіл Бозе-Ейнштейна (7.12) для бозе-газу

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} \pm 1} \quad (7.23)$$

з боку, класична система є граничним випадком квантової, тому виникає питання про умови, за яких квантові (7.23) переходять у класичний розподіл (7.22). Виявляється, що впливає, що перехід до розподілу здійснюється, якщо

$$e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} \gg 1, \quad (7.24)$$

тобто значення $\epsilon = 0$, за умови

$$e^{-\frac{\mu}{k_0 T}} \gg 1. \quad (7.25)$$

Виконання умови (7.24) з (7.23) впливає, що $\bar{n} \ll 1$, отже, число доступних мікростанів значно перевищує число частинок, про що йшлося на початку цього розділу. Розглянемо тепер умову (7.25) докладніше.

Хімічний потенціал μ визначається за допомогою співвідношення

$$N = \int \bar{n} dg,$$

тому з урахуванням (7.14) і (7.22) матимемо

$$N = a V e^{\frac{\mu}{k_0 T}} \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{k_0 T}} d\epsilon.$$

За допомогою заміни $\epsilon = x^2$ інтеграл зводиться до одного з інтегралів Пуассона (див. дод. VI), тому

$$N = 2aVe^{\frac{\mu}{k_0T}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{k_0T}} dx = \frac{1}{2} aVe^{\frac{\mu}{k_0T}} \sqrt{\pi(k_0T)^3}. \quad (7.26)$$

Множник a в (7.26) має вигляд (див. (7.15))

$$a = \frac{m^{3/2} (2l_s + 1)}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}},$$

тому з (7.26) випливає, що

$$e^{-\frac{\mu}{k_0T}} = \left(\frac{mk_0T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2l_s + 1}{n_0}, \quad (7.27)$$

де

$$n_0 = N/V.$$

За допомогою (7.25) і (7.27) знаходимо умову застосовності класичної статистики

$$T \gg \frac{2\pi\hbar^2}{mk_0} \left(\frac{n_0}{2l_s + 1} \right)^{2/3} = T_0.$$

Температура

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_0} \left(\frac{n_0}{2l_s + 1} \right)^{2/3} \quad (7.28)$$

називається *температурою виродження* газу.

Якщо параметри газу задовольняють умову $T \gg T_0$, до нього застосовна класична статистика (розподіл Максвелла і Больцмана), а газ називається *невиродженим*.

У випадку, коли $T \lesssim T_0$, газ називається *виродженим*, до нього класична статистика незастосовна і слід користуватися квантовими розподілами Фермі-Дірака або Бозе-Ейнштейна. У зв'язку з цим розглянемо деякі приклади.

Спочатку розглянемо звичайний газ, наприклад кисень. Для молекули кисню $m = M/N_A = 5,3 \cdot 10^{-26}$ кг, $l_s = 0$, а за нормальних умов $n_0 = 2,7 \cdot 10^{25}$ м⁻³. Тоді за допомогою формули (7.28) отримаємо $T_0(\text{O}_2) = 7,7 \cdot 10^{-3}$ К.

Так само малими є температури виродження і для інших звичайних газів. Вони значно нижчі за температури зрідження газів,

тому для звичайних газів завжди виконується умова $T \gg T_0$ і до них завжди застосовний розподіл Больцмана (Максвелла).

Як інший приклад розглянемо сукупність вільних електронів у металі. З певним наближенням їх також можна вважати ідеальним газом (див. п. 7.6). Маса електрона $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, спин $l_s = \frac{1}{2}$, а концентрація n_0 становить для міді $n_0(\text{Cu}) = 8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, а для срібла $n_0(\text{Ag}) = 5,8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Тоді за допомогою формули (7.28) знаходимо: $T_0(\text{Cu}) = 6 \cdot 10^4 \text{ К}$, $T_0(\text{Ag}) = 4,7 \cdot 10^4 \text{ К}$.

Отже, за температур, нижчих від температур плавлення металів, виконується умова $T \ll T_0$. Це свідчить про виродження електронного газу в металах і незастосовність до нього класичної статистики.

7.4. Квантовий ідеальний бозе-газ за низьких температур. Бозе-конденсація

Розглянемо квантовий ідеальний газ бозонів (бозе-газ), число частинок якого

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}} - 1}, \quad \mu = \mu(T). \quad (7.29)$$

Продиференціювавши (7.29) за T , з отриманого рівняння знайдемо похідну хімічного потенціалу у вигляді

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{1}{T} \left[\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\left(e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}} - 1 \right)^2} \right]^{-1} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} (\varepsilon - \mu) e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}} d\varepsilon}{\left(e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}} - 1 \right)^2}. \quad (7.30)$$

Для бозонів $\mu \leq 0$, тому на підставі (7.30) дійдемо висновку, що

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0, \quad (7.31)$$

тобто зі зниженням температури хімічний потенціал бозонів має зростати.

Подібний висновок впливає також з аналізу формули (7.29). Справді, за $N = \text{const}$ інтеграл у (7.29), отже, і показник експоненти $(\epsilon - \mu)/(k_0 T)$, не повинні залежати від температури. Тому зі зниженням температури має зменшуватись і величина $-\mu$, тобто модуль хімічного потенціалу, а хімічний потенціал μ має зростати.

За деякого значення температури $T = T_0$ хімічний потенціал досягає максимального значення $\mu(T_0) = 0$, тоді

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{k_0 T}} - 1} \quad (7.32)$$

З подальшим зниженням температури хімічний потенціал залишається таким, що дорівнює нулю (рис. 7.1), але експонента в (7.32) зростатиме, отже, число частинок N зменшуватиметься, що суперечить умові $N = \text{const}$. Це означає, що за $T < T_0$ формула (7.29)

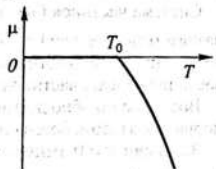


Рис. 7.1. Бозе-конденсація

враховує не всі частинки, а лише частинки з енергією $\epsilon > 0$. Такий висновок впливає з того, що інтеграл у (7.32) є невласним, оскільки за $\epsilon = 0$ підінтегральна функція має розрив, тобто перетворюється на нескінченність. Тому під час його обчислення нижню межу слід замінити на малу величину δ , а потім спрямувати її до нуля. Це означає, що рівень енергії $\epsilon = 0$ у формулі (7.32) не враховується. Інакше кажучи, за температури $T < T_0$ формула (7.32) визначає число частинок N' , яке не містить тих, що перебувають на рівні $\epsilon = 0$.

Увівши заміну $x = \epsilon/(k_0 T)$, замість (7.32) дістанемо

$$N' = aV (k_0 T)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} \quad (7.33)$$

Інтеграл має значення 2,315 (див. дод. IX), тому за $T < T_0$

$$N' = 2,315 aV (k_0 T)^{3/2} \quad (7.34)$$

З рівняння (7.34) випливає, що за $T \rightarrow 0$ $N' \rightarrow 0$, отже, за умови $T = 0$ всі частинки бозе-газу перебувають на основному рівні з енергією $\epsilon = 0$. Таке явище називається *бозе-ейнштейнівською конденсацією (бозе-конденсацією)*, яка розпочинається за температури $T = T_0$.

Значення температури T_0 знайдемо за допомогою (7.32) з урахуванням (7.34):

$$N = 2,315aV(k_0T_0)^{3/2}$$

З урахуванням (7.15) матимемо

$$T_0 = \frac{3,31\hbar^2}{mk_0} \left(\frac{n_0}{2I_s + 1} \right)^{2/3} \quad (7.35)$$

Температура T_0 , нижче якої відбувається бозе-конденсація (перехід частинок на основний рівень енергії $\epsilon = 0$), називається *температурою бозе-конденсації*, або *температурою виродження бозе-газу* (порівняйте (7.35) і (7.28)).

Система частинок бозе-газу на основному рівні енергії за $T < T_0$ називається *бозе-конденсатом*. Цей термін, звичайно, умовний: він не має нічого спільного з конденсацією газу (пари) в рідину, а означає лише перехід частинок в основний енергетичний стан.

Водночас подібно до того, що рідина має специфічні властивості порівняно з газом, бозе-конденсат також має специфічні властивості.

За умови $\epsilon = 0$ імпульс частинки $p = 0$, тобто відомий точно, тому згідно зі співвідношенням невизначеностей $\Delta x \Delta p_x = \hbar$, її координата повністю (з точністю до розмірів об'єму V) невизначена. Внаслідок цього в бозе-конденсаті поняття окремої частинки втрачає зміст і бозе-конденсат слід розглядати в цілому, що стосується, зокрема, і спектра енергії.

Перший збуджений рівень енергії бозе-конденсату відповідає енергії, необхідній для «звільнення» частинки з нього, але за $T < T_0$ вона перевищує середнє значення теплової енергії частинок k_0T . Тому, враховуючи, що зміна енергії бозе-конденсату може відбуватися завдяки взаємодії з частинками, які не входять до його складу, дійдемо висновку, що рух бозе-конденсату як цілого відбувається без опору, без «тертя» (надпровідність, надтекучість).

Спостереження бозе-конденсації звичайних газів, спін молекул яких цілий, ускладнюється кристалізацією за температур значно вищих, ніж T_0 . Винятком є рідкий гелій-4 (ізоп ^4He), який за атмосферного тиску залишається рідиною за температур, близьких до абсолютного нуля. Гелій-4 зріджується за атмосферного тиску за температури $T = 4,2 \text{ К}$ і має густину $\rho = 130 \text{ кг/м}^3$ та концентрацію атомів $n_0 = \rho N_A / M = 1,95 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. На підставі цих даних, використовуючи формулу (7.35), знаходимо температуру бозе-конденсації атомів гелію-4 $T_0 = 2,6 \text{ К}$.

Рідкий гелій-4 за температури 2,18 К має фазовий перехід другого роду, внаслідок якого в ньому виникає надтекучий компонент (гелій II), рух якого не супроводжується тертям і який оточують з бозе-конденсатом. За $T \rightarrow 0$ весь рідкий гелій стає надтекучою рідиною. Різницю температур $T_0 = 2,6$ К та $T = 2,18$ К можна пояснити тим, що рідкий гелій не є ідеальним газом.

Внутрішня енергія виродженого бозе-газу ($T < T_0$, $\mu = 0$) згідно з (7.17) дорівнює

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{k_0 T \epsilon} - 1}. \quad (7.36)$$

Після заміни $\epsilon = k_0 T x$ замість (7.36) матимемо

$$U = aV (k_0 T)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}. \quad (7.37)$$

Інтеграл у (7.37) має значення 1,78 (див. дод. IX), тому

$$U = 1,78 aV (k_0 T)^{5/2} = \frac{1,26 m^{3/2} (2I_s + 1) V}{\pi^2 h^3} (k_0 T)^{5/2}. \quad (7.38)$$

Скориставшись загальним рівнянням стану квантового ідеального газу (7.21) і формулою (7.38), дістанемо рівняння стану виродженого бозе-газу у вигляді

$$p = \frac{2}{3} AT^{5/2}, \quad (7.39)$$

де

$$A = \frac{1,26 m^{3/2} k_0^{5/2}}{\pi^2 h^3} (2I_s + 1).$$

Особливістю рівняння стану (7.39) є незалежність тиску від об'єму. В цьому вироджений бозе-газ подібний до насиченої пари.

На підставі (2.54) та (7.39) знаходимо великий термодинамічний потенціал Гіббса для виродженого бозе-газу:

$$G = -pV = -\frac{2}{3} AVT^{5/2}. \quad (7.40)$$

Тоді за допомогою (2.56) можна визначити ентропію виродженого бозе-газу:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{5}{3} AVT^{3/2}. \quad (7.41)$$

7.5. Ідеальний фермі-газ за низьких температур

Розглянемо тепер за низьких температур ідеальний фермі-газ, тобто квантовий ідеальний газ ферміонів.

Згідно зі співвідношенням (7.16) повне число ферміонів дорівнює

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}} + 1}, \quad (7.42)$$

де множник a визначається за формулою (7.15).

За високих температур, коли газ не вироджений (див. п. 7.3), виконується умова (7.25)

$$e^{-\frac{\mu}{k_0 T}} \gg 1,$$

з якої випливає, що

$$-\frac{\mu}{k_0 T} > 0,$$

тобто за високих температур хімічний потенціал ферміонів від'ємний: $\mu < 0$.

Зі зниженням температури для збереження постійності числа частинок у (7.42) хімічний потенціал має зростати, як і для бозонів (див. п. 7.4), і за деякої температури T_0 досягати значення $\mu = 0$, тоді

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k_0 T_0}} + 1}.$$

Після підстановки $x = \varepsilon / (k_0 T_0)$ отримаємо

$$N = aV (k_0 T_0)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x + 1}. \quad (7.43)$$

Інтеграл у (7.43) має значення 0,673 (див. дод. X), тому

$$N = 0,673 aV (k_0 T_0)^{3/2}. \quad (7.44)$$

Підставивши в (7.44) значення множника a , знаходимо

$$T_0 = \frac{7,5\hbar^2}{mk} \left(\frac{n_0}{2I_s + 1} \right)^{2/3} \quad (7.45)$$

Температура T_0 є температурою виродження фермі-газу, вона майже збігається з температурою T_0 у формулі (7.28).

Хімічний потенціал фермі-газу на відміну від бозе-газу не обмежений умовою $\mu \leq 0$ і може мати додатні значення, тому з подальшим зниженням температури ($T < T_0$) він зростатиме як додатна величина, а за $T = 0$ досягає максимального значення $\mu_{\max} = \mu_0$. Схематично температурну залежність хімічного потенціалу фермі-газу подано на рис. 7.2.

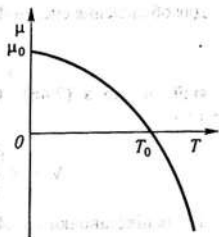


Рис. 7.2. Схематичне зображення залежності хімічного потенціалу фермі-газу від температури

За $T = 0$ фермі-газ повинен мати мінімальну з можливих значень енергію, однак на відміну від бозонів усі ферміони не можуть перебувати в основному стані з енергією $\epsilon = 0$, тому що згідно з принципом Паулі в кожному квантовому стані може перебувати лише один ферміон. У зв'язку з цим за $T = 0$ ферміони заповнюють N нижніх квантових станів від рівня з енергією $\epsilon = 0$ до рівня з максимальною енергією $\epsilon = \epsilon_{\max}$.

Рівень енергії з $\epsilon = \epsilon_{\max}$ називається *рівнем Фермі*, а його енергія позначається як ϵ_F .

З іншого боку, за $T = 0$ в розподілі Фермі-Дірака (7.8) $\mu = \mu_0$, тому з урахуванням

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{\epsilon - \mu_0}{k_0 T}} = \begin{cases} 0, & \epsilon < \mu_0, \\ \infty, & \epsilon > \mu_0 \end{cases}$$

знаходимо

$$\bar{n}(T = 0) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu_0}{k_0 T}} + 1} = \begin{cases} 1, & \epsilon < \mu_0, \\ 0, & \epsilon > \mu_0. \end{cases} \quad (7.46)$$

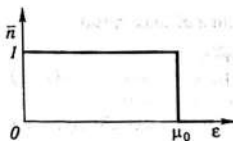


Рис. 7.3. Графік розподілу Фермі-Дірака за $T = 0$

Графік розподілу Фермі-Дірака для випадку $T = 0$ схематично зображено на рис. 7.3.

З рівняння (7.46) та з рис. 7.3 випливає, що

$$\epsilon_{\max} = \epsilon_F = \mu_0,$$

тобто енергія рівня Фермі ϵ_F збігається з хімічним потенціалом μ_0 за $T = 0$.

Для обчислення енергії Фермі $\epsilon_F = \mu_0$ скористаємося формулою

$$N = \int \bar{n} dg,$$

в якій, згідно з (7.46), $0 \leq \epsilon \leq \mu_0$, $\bar{n} = 1$, $dg = aV\sqrt{\epsilon}d\epsilon$ (див. (7.14)). Тоді

$$N = aV \int_0^{\mu_0} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3} aV \mu_0^{3/2}. \quad (7.47)$$

Після підстановки в (7.47) значення a (7.15) дістанемо

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{2aV} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{3\pi^2 n_0}{\sqrt{2}(2l_s + 1)} \right]^{2/3}. \quad (7.48)$$

У подібний спосіб знаходимо також повну енергію фермі-газу за $T = 0$:

$$\begin{aligned} U_0 &= \int_0^{\mu_0} \epsilon \bar{n} dg = aV \int_0^{\mu_0} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \\ &= \frac{2}{5} aV \mu_0^{5/2} = \frac{3}{5} N \mu_0. \end{aligned} \quad (7.49)$$

Енергія ϵ , яка фігурує в наведених розрахунках, відлічується від рівня енергії нульових коливань (див., наприклад, [3]). «Нульова енергія» за таких умов є незмінною величиною, її неможливо відібрати або збільшити, вона не бере участі в обміні енергією частинок. Тому з (7.49) випливає, що за $T = 0$ ферміони рухаються з кінетичною енергією ϵ , отже, мають чинити певний тиск на стінки посудини.

Для того щоб знайти тиск фермі-газу за $T = 0$, підставимо в рівняння стану квантового ідеального газу (7.21) $pV = \frac{2}{3} U$ енергію (7.49), звідки отримаємо

$$p_0 V = \frac{2}{5} N \mu_0, \quad (7.50)$$

а з урахуванням (7.48) та співвідношення $n_0 = N/V$ дістанемо

$$p_0 V^{5/2} = \frac{2}{5} N \left(\frac{3\pi^2 N}{\sqrt{2}(2I_s + 1)} \right)^{2/3}, \quad (7.51)$$

тобто

$$p_0 = \text{const } V^{-5/2}. \quad (7.52)$$

Рівняння (7.52) є рівнянням стану фермі-газу за T_0 .

Розглянемо тепер фермі-газ за відмінних від нуля ($T \neq 0$), але низьких температур ($T \ll T_0$).

З формули (7.45) і (7.48) випливає, що за $T \ll T_0$ середня теплова енергія частинок $k_0 T \ll \mu_0$, тому в процесі обміну енергією можуть брати участь лише частинки, що містяться біля рівня Фермі, з енергією в інтервалі завширшки $k_0 T$, які можуть переходити на вищі вільні рівні енергії. Для інших частинок такі переходи заборонені принципом Паулі. Внаслідок цього за $T \neq 0$ рівень Фермі стає «розмитим», а графік функції розподілу набуває вигляду, зображеного на рис. 7.4.

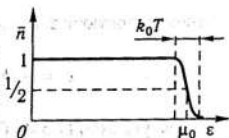


Рис. 7.4. Графік розподілу Фермі-Дірака за $T \neq 0$

За $T \ll T_0$ $\mu = \mu_0$ (див. (7.52б)), тому з (7.8) випливає, що для значення $\epsilon = \mu_0$ $\bar{n} = 1/2$.

Знайдемо тепер для фермі-газу хімічний потенціал $\mu(T)$. Він визначається за співвідношенням (7.42)

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} + 1}$$

Інтеграл, який тут фігурує, обчислено в дод. XI. Отже,

$$N = \frac{2}{3} aV \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu} \right)^2 \right\}. \quad (7.52a)$$

З рівняння (7.52а) випливає, що

$$\mu = \left(\frac{3N}{2aV} \right)^{2/3} \left\{ 1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu} \right)^2 \right\}^{-2/3} \quad (7.52б)$$

Враховуючи, нарешті, умову $k_0 T \mu \ll 1$, та співвідношення $(1 + \alpha)^n \approx 1 + n\alpha$, $\alpha \ll 1$, замість (7.52б) дістанемо

$$\mu \approx \mu_0 \left\{ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (7.52в)$$

Отже, за $T \ll T_0$, $\mu \approx \mu_0$.

Внутрішню енергію фермі-газу за низьких температур обчислюємо за допомогою формули (7.17)

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}} + 1}$$

Використовуючи значення інтеграла, подане в дод. XI, матимемо

$$U = \frac{2}{5} aV \mu^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu} \right)^2 \right\}. \quad (7.52г)$$

З урахуванням (7.53) і (7.49), отримаємо

$$U = U_0 \left\{ 1 - \frac{5}{24} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\} \left\{ 1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (7.53)$$

Якщо в рівнянні (7.52а) розкрити дужки, то з точністю до доданків $-(\pi k_0 T / \mu_0)^2$ дістанемо

$$U = U_0 \left\{ 1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (7.54)$$

З рівняння (7.54) випливає, що за $T \ll T_0$ енергія фермі-газу мало відрізняється від енергії за $T = 0$.

З урахуванням (7.54) рівняння стану фермі-газу за $T \ll T_0$ набирає вигляду

$$pV = \frac{2}{3} U = \frac{2}{3} U_0 \left\{ 1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}. \quad (7.55)$$

7.6. Вільні електрони в металі

як вироджений фермі-газ

Важливим прикладом виродженого фермі-газу є система вільних електронів у металі. Їх наявність обґрунтовується теоретично за допомогою методів квантової механіки (зонна теорія) і підтверджується експериментальними фактами (електропровідність металів, досліди Стюарта і Толмена тощо).

З дослідних даних випливає, що концентрація вільних електронів у різних металах різна, але для оцінок можна вважати, що на один атом металу припадає один вільний електрон. Тому їх концентрацію можна оцінити за допомогою співвідношення

$$n_0 = \frac{\rho N_A}{M},$$

де ρ – густина; M – молярна маса металу; N_A – стала Авогадро.

Використовуючи значення густини ρ та молярної маси M для металів, дістанемо $n_0 \sim 10^{28} - 10^{29} \text{ м}^{-3}$.

Незважаючи на назву, вільні електрони в металі насправді не зовсім вільні, оскільки взаємодіють як між собою, так і з позитивними йонами кристалічної ґратки. Особливо важливого значення набуває їх взаємодія з йонами ґратки у зв'язку з тепловими коливаннями йонів навколо положень рівноваги, внаслідок чого відбувається розсіяння електронів на теплових коливаннях ґратки.

Отже, вільні електрони в металі вважати ідеальним газом можна лише наближено, однак і в цьому випадку, тобто, за допомогою моделі ідеального газу, отримують результати, які узгоджуються, принаймні якісно, з експериментальними фактами (див. зауваження в кінці параграфа).

У п. 7.3. показано, що температура виродження електронного газу в металах становить $T_0 \sim (4-8) \cdot 10^4 \text{ К}$, тому за температур, нижчих за температуру плавлення металів, виконується умова $T \ll T_0$, тобто газ вільних електронів у металі сильно вироджений і методи класичної статистики (розподіл Максвелла, теорема про рівнорозподіл кінетичної енергії за ступенями вільності тощо) до нього не застосовні.

У зв'язку з цим, оскільки електрони є ферміонами, використаємо результати, отримані в п. 7.5, що стосуються виродженого фермі-газу.

З погляду зонної теорії вільні електрони в металі – це електрони частково заповненої зони провідності або електрони повністю заповненої валентної зони у разі її перекриття з наступною вільною зоною (зоною провідності).

Зона провідності містить $2N(2l+1)$ підрівнів енергії електрона, де N – число атомів металу, l – орбітальне квантове число атомного рівня енергії, з якого в кристалі утворюється зона. Енергія електрона в зоні провідності відліковується від дна зони.

За $T=0$ електрони заповнюють нижні рівні (підрівні) енергії від рівня з $\epsilon=0$ до рівня Фермі з енергією $\epsilon = \epsilon_F = \mu_0$. Тому графік розподілу Фермі–Дірака для газу вільних електронів у металі за $T=0$ має вигляд, схематично зображений на рис. 7.3.

Енергія Фермі (7.48)

$$\epsilon_F = \mu_0 = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{3\pi^2 n_0}{\sqrt{2}(2l_s + 1)} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}$$

є максимальною кінетичною енергією вільних електронів за $T=0$, тому оцінимо її значення. Взявши до уваги, що для електрона

$$I_s = \frac{1}{2}, \quad m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг, знайдемо для срібла } (n_0 = 5,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3})$$

$$\epsilon_F (\text{Ag}) \approx 5 \text{ еВ}$$

і для міді ($n_0 = 8,8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$)

$$\epsilon_F (\text{Cu}) \approx 6,5 \text{ еВ.}$$

Електрони з такою кінетичною енергією нерелятивістські, тому їх швидкість можна обчислити за допомогою формули

$$\epsilon_F = mv_F^2/2, \text{ тоді}$$

$$v_F = \sqrt{\frac{2\epsilon_F}{m}} \approx 10^6 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Повна енергія одного моля вільних електронів у металі за $T=0$ згідно з (7.49) дорівнює

$$U_0 = \frac{3}{5} N_A \mu_0 \approx 0,3 \text{ МДж.}$$

Тиск газу вільних електронів за $T=0$ згідно з (7.50) має величину

$$P_0 = \frac{2}{5} n_0 \mu_0 \approx 10^5 \text{ атм.}$$

Такий великий тиск компенсується притяганням електронів позитивними йонами кристалічної ґратки.

У випадку $0 < T < T_0$ графік розподілу Фермі–Дірака для газу вільних електронів у металі зображено на рис. 7.4, де, слід заува-

жити, масштаб не витримано. Справді, за кімнатних температур ($T = 300\text{ K}$) $k_0T \approx 0,02\text{ eV}$, $\mu_0 \approx 5\text{ eV}$. Тому $k_0T \ll \mu_0$ і на рис. 7.4 потрібно або дуже звужити інтервал енергії k_0T , або дуже видовжити графік уздовж осі енергії. Ця обставина має важливе значення. В теплообміні, як зазначено в п. 7.5, беруть участь лише ті електрони, що мають енергію в інтервалі k_0T близько рівня Фермі. Проте

$$\frac{k_0T}{\mu_0} \sim 10^{-2},$$

тому частка таких електронів становить приблизно один відсоток від повного числа вільних електронів. Внаслідок цього теплоємність газу вільних електронів у металі становить величину порядку одного відсотка від теплоємності класичного одноатомного ідеального газу, яка для одного моля дорівнює $\frac{3}{2}R$.

Такий висновок узгоджується з кількісним розрахунком.

Використовуючи формулу для енергії газу вільних електронів (7.54), дістанемо для одного моля

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{6}U_0 \left(\frac{\pi k_0}{\mu_0} \right)^2 T = \frac{\pi k_0 T}{3\mu_0} \cdot \frac{3}{2}R \approx (4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}) T C_{V\text{клас}}.$$

Легко бачити, що за $T = 300\text{ K}$ $C_V \approx 10^{-2} C_{V\text{клас}}$.

Розглянемо докладніше питання про застосовність до вільних електронів у металі моделі ідеального газу.

Ідеальним вважається газ, в якому можна знехтувати взаємодією між його частинками, тобто за умови, що потенціальна енергія частинок значно менша від кінетичної енергії.

Кінетична енергія вільних електронів у металі визначається за формулою (7.54), тому з урахуванням (7.49) можна вважати, що в розрахунку на один електрон її значення порядку μ_0 .

Потенціальну енергію електронів розглядатимемо як енергію їх взаємодії з ядрами, тоді для одного електрона кулонівську енергію взаємодії з ядрами можна записати як kZe^2/R , де $k = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$, Z – порядковий номер елемента; а R – деяка середня відстань між електронами і ядрами, $R = (ZV/N)^{\frac{1}{3}}$.

Отже, умова застосовності до системи вільних електронів у металі моделі ідеального газу має вигляд

$$\frac{kZe^2}{R} \ll \mu_0. \quad (7.56)$$

З урахуванням (7.48) умову (7.56) можна записати як

$$\frac{kZe^2}{R} \ll \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (7.57)$$

Після підстановки в (7.57) наведеного вище значення R дістанемо критерій застосовності до газу вільних електронів у металі моделі ідеального газу

$$\frac{N}{V} \gg Z^2 k^3 \left(\frac{me^2}{\hbar^2} \right)^3, \quad (7.58)$$

з якого випливає цікавий висновок: електронний газ у металі тим ідеальніший, чим більша його концентрація.

Інший цікавий висновок полягає в тому, що, як легко переконатися, критерій (7.58) для металів не виконується, тому наведені вище висновки мають переважно якісний характер.

7.7. Рівноважне випромінювання як фотонний бозе-газ

У п. 3.4 ми розглянули рівноважне електромагнітне випромінювання з обґрунтуванням його законів за допомогою методів термодинаміки. Застосуємо тепер до нього методи статистичної фізики.

З квантової точки зору електромагнітне випромінювання є сукупністю фотонів – безмасових квазічастинок, тобто маса спокою яких дорівнює нулю. Вони мають енергію $\hbar\omega$, імпульс $\hbar\vec{k}$, де ω – циклічна частота, \vec{k} – хвильовий вектор ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$), та спіні $l_s = 1$. Оскільки їхній спіні цілий, фотони належать до бозонів.

Спіні фотона може мати дві орієнтації – вздовж напрямку імпульсу і проти напрямку імпульсу. Таким двом орієнтаціям спіну фотона в класичній електродинаміці відповідають дві незалежні поляризації електромагнітної хвилі, тобто дві взаємно перпендикулярні орієнтації вектора напруженості електричного поля, перпендикулярного до напрямку поширення хвилі.

Отже, рівноважне випромінювання можна розглядати як фотонний бозе-газ. Проте, згідно з принципом суперпозиції, фотони між собою не взаємодіють, тому рівноважний фотонний газ можливий у системі, яка складається з випромінювання та речовини, атоми (молекули) якої можуть випромінювати і поглинати фотони. В п. 3.4 розглядався приклад рівноважного фотонного газу в порожнині тіла зі сталою температурою.

Фотон – це цілком квантове поняття, тому до фотонного газу слід застосовувати квантову статистику, тобто розподіл Бозе–

Ейнштейна. Формально такий висновок впливає також з (7.28). Маса спокою фотонів дорівнює нулю, тому, згідно з (7.28), температура виродження фотонного газу нескінченно велика, отже, фотонний газ повністю вироджений і класична статистика до нього незастосовна.

У п. 7.1 показано, що хімічний потенціал бозонів задовольняє умову $\mu \leq 0$. Доведемо, що для фотонів він дорівнює нулю.

Система, яка складається з фотонів і речовини, перебуває в стані термодинамічної рівноваги за умови сталих температури і тиску, тому умовою її рівноваги (див. п. 2.3) є умова $\delta\Phi = 0$. Проте термодинамічний потенціал Гіббса Φ – величина адитивна і дорівнює сумі термодинамічних потенціалів фотонів Φ_ϕ і речовини Φ_p , тому

$$\delta\Phi = \delta(\Phi_\phi + \Phi_p) = \delta\Phi_\phi + \delta\Phi_p = 0. \quad (7.59)$$

Ураховуючи, що в системі зі змінним числом частинок (див. п. 2.2)

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN,$$

умову рівноваги (7.59) можна записати як

$$-S_\phi \delta T + V_\phi \delta p + \mu_\phi \delta N_\phi - S_p \delta T + V_p \delta p + \mu_p \delta N_p = 0.$$

Однак у цьому випадку $T = \text{const}$, $p = \text{const}$, $N_p = \text{const}$ ($\delta T = \delta p = \delta N_p = 0$), а $N_\phi \neq \text{const}$ ($\delta N_\phi \neq 0$), тому

$$\mu_\phi \delta N_\phi = 0,$$

тобто $\mu_\phi = 0$.

Зауважимо, що хімічний потенціал дорівнює нулю для всіх квазічастинок, які породжуються і поглинаються речовиною (фотони, фонони, екситони, магнони тощо).

Отже, розподіл Бозе-Ейнштейна в застосуванні до фотонів рівноважного випромінювання набуває вигляду

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} - 1}. \quad (7.60)$$

Оскільки фотони – це безмасові частинки (квазічастинки), згідно з (4.28) число квантових станів фотона з імпульсами в інтервалі від p до $p + dp$ дорівнює

$$dg = \frac{V\chi}{2\pi^2\hbar^3} p^2 dp,$$

де χ – число незалежних поляризацій, яке в цьому випадку дорівнює двом.

Ураховуючи, що $p = \hbar k = \hbar\omega/c$, знаходимо

$$dg = \frac{\omega^2 V d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (7.61)$$

На підставі (7.60) і (7.61) запишемо енергію одиниці об'єму фотонного газу для інтервалу частоти від ω до $\omega + d\omega$

$$\rho(\omega, T) d\omega = \hbar\omega \bar{n} dg = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/k_0 T} - 1} \quad (7.62)$$

та спектральну густина випромінювання

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_0 T} - 1}. \quad (7.63)$$

Формулу (7.63) вперше вивів М. Планк у 1900 р., тому вона називається *формулою Планка*.

У довгохвильовому наближенні $\hbar\omega/k_0 T \ll 1$, тому

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_0 T}.$$

У цьому разі формула Планка набуває вигляду формули Рея-Джинса

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_0 T. \quad (7.63a)$$

У короткохвильовому наближенні $\hbar\omega/k_0 T \gg 1$, тоді в знаменнику правої частини формули (7.63) одиницею можна знехтувати. У підсумку дістанемо формулу Віна

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0 T}}. \quad (7.63 б)$$

На підставі (7.63) та (3.23) (див. також задачу 3.9) знаходимо спектральну випромінювальну здатність абсолютно чорного тіла (див. п. 3.4)

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{c}{4} \rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_0 T} - 1}. \quad (7.64)$$

Функція (7.64) визначає розподіл енергії в спектрі випромінювання абсолютно чорного тіла за частотами. Для того щоб знайти

розподіл енергії за довжинами хвиль, слід скористатися співвідношенням

$$\varepsilon(\omega, T)|d\omega| = \varepsilon(\lambda, T)|d\lambda|,$$

тобто

$$\varepsilon(\lambda, T) = \varepsilon(\omega, T) \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \varepsilon(\omega, T).$$

У такий спосіб знаходимо

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{4\pi^5 h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{2\pi h c}{\lambda k_0 T}} - 1}. \quad (7.65)$$

Графік функції (7.65) зображено на рис. 7.5.

Нагадаємо, що розподіл енергії в спектрі випромінювання абсолютно чорного тіла спочатку був встановлений на підставі дослідних даних у другій половині XIX ст. і теоретично обґрунтований М. Планком у 1900 р.

Знайдемо довжину хвилі λ_m , яка відповідає максимуму спектральної випромінювальної здатності абсолютно чорного тіла. Прирівнюючи для цього похідну функції $\varepsilon(\lambda, T)$ до нуля, дістанемо рівняння

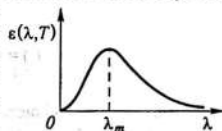


Рис. 7.5. Графік розподілу енергії в спектрі випромінювання абсолютно чорного тіла

$$\frac{4\pi^5 h c^2}{\lambda^6} \frac{1}{e^{\frac{2\pi h c}{\lambda k_0 T}} - 1} \left[-5 + \frac{\frac{2\pi h c}{\lambda k_0 T} \cdot \frac{2\pi h c}{\lambda k_0 T}}{e^{\frac{2\pi h c}{\lambda k_0 T}} - 1} \right] = 0, \quad (7.66)$$

яке має три корені. Корені $\lambda_1 = \infty$, $\lambda_2 = 0$ не відповідають максимуму функції $\varepsilon(\lambda, T)$. Потрібний корінь $\lambda_3 = \lambda_m$ випливає з рівняння

$$-5 + \frac{x e^x}{e^x - 1} = 0; \quad (7.67)$$

де використано позначення

$$x = \frac{2\pi h c}{\lambda k_0 T}. \quad (7.68)$$

Рівняння (7.67) можна записати у вигляді трансцендентного рівняння

$$e^x = \frac{5}{5-x}. \quad (7.69)$$

Його корінь $x = 4,965$ можна знайти графічним способом, тоді на підставі (7.68) дістанемо закон зміщення Віна

$$\lambda_m = \frac{2\pi\hbar c}{4,96k_0T} = \frac{b}{T}, \quad (7.70)$$

в якому стала Віна b має значення

$$b = \frac{2\pi\hbar c}{4,96k_0} = 2,89 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}. \quad (7.71)$$

Згідно з (7.63) повну густину енергії фотонного газу запишемо як

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} - 1}. \quad (7.72)$$

Увівши нову безрозмірну змінну $x = \hbar\omega/(k_0T)$, отримаємо

$$u(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_0T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (7.73)$$

Інтеграл у (7.73) обчислено в дод. IX. Він дорівнює $\pi^4/15$, тому

$$u(T) = \frac{\pi^2 k_0^4}{15c^3 \hbar^3} T^4 = \sigma_0 T^4, \quad (7.74)$$

Стала σ_0 має значення $\sigma_0 = 7,6 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}/(\text{м}^3 \text{К}^4)$.

Формулу (7.74) ми дістали в п. 3.4 (див. (3.37)) методами термодинаміки, але без числового значення сталої σ_0 .

Враховуючи (3.23), знаходимо повну випромінювальну здатність абсолютно чорного тіла, тобто закон Стефана–Больцмана

$$\epsilon(T) = \frac{c}{4} u(T) = \sigma T^4, \quad (7.75)$$

в якому коефіцієнт

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_0^4}{60c^2 \hbar^3} T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}$$

називається *сталою Стефана–Больцмана*.

У п. 3.4 зазначалося, що термічне рівняння стану рівноважного випромінювання можна визначити за допомогою статистичної фізики. Справді, на підставі (7.74) знаходимо

$$p = \frac{1}{3} u(T) = \frac{1}{3} \sigma_0 T^4. \quad (7.76)$$

Повна енергія випромінювання в об'ємі V дорівнює

$$U = u(T)V = \sigma_0 T^4 V. \quad (7.77)$$

Рівняння (7.77) є калоричним рівнянням стану рівноважного випромінювання.

За допомогою (7.76) та (7.77) дістанемо диференціал ентропії

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV) = d\left(\frac{4}{3}\sigma_0 T^3 V\right). \quad (7.78)$$

Інтегруючи рівняння (7.78), знаходимо ентропію рівноважного випромінювання

$$S = \frac{4}{3}\sigma_0 T^3 V. \quad (7.79)$$

Згідно з третім законом термодинаміки стала інтегрування дорівнює нулю.

7.8. Фононний бозе-газ у кристалі

Кристал складається з упорядковано розміщених у просторі атомів (молекул, йонів). Зазвичай у ньому виділяють дві підсистеми – підсистему ядер і підсистему електронів.

Ядра здійснюють пружні теплові коливання навколо положень рівноваги. Ці коливання внаслідок міжатомної взаємодії мають колективний характер і їх слід розглядати як сукупність пружних хвиль.

У гармонічному наближенні енергію пружних коливань кристала можна подати у вигляді суми енергій невзаємодіючих гармонічних осциляторів, які називаються *нормальними осциляторами* (див., наприклад, [3], п. 13.2). Їх число дорівнює числу ступенів вільності кристала $3\sigma N$, де N – число елементарних комірок кристала, σ – число атомів в елементарній комірці.

З метою спрощення розрахунків розглядатимемо одноатомні (прості) кристали з одним атомом в елементарній комірці, тоді число нормальних осциляторів дорівнюватиме $3N$. Обмежимося також ізотропними кристалами, в яких пружні хвилі поділяються на позовжні зі швидкістю поширення v_l і поперечні, з двома взаємно перпендикулярними поляризаціями, швидкість поширення яких v_t .

Довжина хвилі пружних коливань не може бути меншою за $2a$, де a – стала кристалічної ґратки, тому частота $\omega = 2\pi\nu/\lambda$ має верхню межу

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi\nu}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi\nu}{a}.$$

Для характерних значень $v \sim 10^3$ м/с, $a \sim 3 \cdot 10^{-10}$ м дістанемо $\omega_{\max} \sim 10^{13}$ с $^{-1}$.

Частота ω пружних хвиль є функцією хвильового вектора \vec{k} , тобто $\omega = \omega_s(\vec{k})$, де s – індекс поляризації поздовжніх і поперечних хвиль (акустичних гілок пружних коливань), тому $s = 1, 2, 3$, а хвильовий вектор \vec{k} може набувати N дискретних значень.

З погляду квантової фізики енергію нормального осцилятора слід записати у вигляді

$$E_s(\vec{k}) = \left(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}), \quad (7.80)$$

а енергію теплових коливань кристала у вигляді

$$E = \sum_{\vec{k}, s} E_s(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}, s} \left(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}). \quad (7.81)$$

У формулах (7.80) і (7.81) $n_s(\vec{k})$ – число збуджень нормально-го осцилятора, кожне з яких має енергію $\hbar \omega_s(\vec{k})$, і які називаються *фононами*.

Фонони належать до *квазічастинок*. Квазічастинками називають збуджені енергетичні стани колективу реальних частинок, які відповідають певним колективним рухам. У цьому випадку колективними рухами є пружні коливання (хвилі), а збудженими станами – фонони, тобто кванти енергії пружних коливань. Іншим прикладом квазічастинок є фотони – кванти енергії електромагнітного поля (електромагнітних коливань).

У стані термодинамічної рівноваги енергія фононної підсистеми кристала дорівнює

$$U = \bar{E} = \sum_{\vec{k}, s} \left(\bar{n}_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}). \quad (7.82)$$

Тут $\bar{n}_s(\vec{k})$ – середнє число фононів типу або моди (\vec{k}, s) .

Оскільки число фононів $n_s(\vec{k})$ є квантовим числом осцилятора, воно може набувати значення $n_s(\vec{k}) = 0, 1, 2, \dots$, тобто в стані (\vec{k}, s) може бути довільне число фононів, а це означає, що фонони є бозонами.

З іншого боку, вони є квантами збудження коливань ґратки кристала і число їх змінне: фонони породжуються і поглинаються ґраткою. Тому, згідно з п. 7.7, їх хімічний потенціал дорівнює

нулю, а середнє число фононів моди (\bar{k}, s) визначається розподілом Бозе-Ейнштейна

$$\bar{n}_s(\bar{k}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\bar{k})}{k_0T}} - 1}. \quad (7.83)$$

Підставивши (7.83) в (7.82), знайдемо внутрішню енергію газу фононів у вигляді

$$U = \sum_{\bar{k}, s} \left\{ \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(\bar{k})}{k_0T}} - 1} + \frac{1}{2} \right\} \hbar\omega_s(\bar{k}). \quad (7.84)$$

Обчислення суми в (7.84) є доволі складним завданням, оскільки потребує знання залежності частоти від хвильового вектора, яку називають *законом дисперсії*. У зв'язку з цим зазвичай використовують так звану неперервну модель (метод Дебая, винайдений у 1912 р.).

За цією моделлю кристал вважається суцільним середовищем, в якому закон дисперсії для поздовжніх і поперечних фононів має вигляд $\omega = kv_1$ та $\omega = kv_2$, причому швидкості v_1 і v_2 від частоти не залежать. Дискретність кристалічної структури враховується так, що частота ω , яка змінюється неперервно, має верхню межу, тобто $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$.

Фонони – це безмасові квазічастинки, тому число квантових станів фонона визначається за формулою (4.28):

$$dg = \frac{V\chi}{2\pi^2\hbar^3} p^2 dp. \quad (7.85)$$

Враховуючи, що для поздовжніх фононів $\chi = 1$, $p = \hbar\omega/v_1$, а для поперечних фононів $\chi = 2$, $p = \hbar\omega/v_2$, знаходимо

$$dg = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3} \right). \quad (7.86)$$

Як зазначено вище, повне число квантових станів, тобто нормальних осциляторів, для простого кристала має дорівнювати $3N$, отже,

$$\int_0^{\omega_{\max}} dg = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3} \right) \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3} \right) \omega_{\max}^3 = 3N. \quad (7.87)$$

На підставі (7.87) отримаємо

$$\omega_{\max} = \left(\frac{18\pi^2 n_0}{\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (7.88)$$

Тут $n_0 = N/V$ – число атомів в одиниці об'єму кристала. Якщо ввести середню швидкість поширення пружних хвиль v , тобто v_1 і v_2 замінити на v , дістанемо

$$\omega_{\max} = v(6\pi^2 n_0)^{\frac{1}{3}}. \quad (7.89)$$

Для значень $v \sim 10^3 - 10^4$ м/с, $n_0 \sim 10^{28} - 10^{29}$ м⁻³ матимемо $\omega_{\max} \sim 10^{13} - 10^{14}$ с⁻¹, що узгоджується з наведеною вище оцінкою ω_{\max} .

Переходячи в (7.84) до інтегрування за частотами і враховуючи (7.86), запишемо

$$U = \int \hbar \omega \bar{n} dg = \frac{V\hbar}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3} \right) \left\{ \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1} + \frac{1}{2} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^3 d\omega \right\}. \quad (7.90)$$

Увівши нову змінну інтегрування $x = \hbar\omega/(k_0 T)$, дістанемо

$$U = \frac{V\hbar}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3} \right) \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + U_0, \quad (7.91)$$

де

$$U_0 = \frac{V\hbar}{8\pi^2} \left(\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3} \right) \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{x_m} x^3 dx \quad (7.92)$$

– енергія нульових коливань атомів кристала.

Запишемо верхню межу x_m в інтегралах у вигляді

$$x_m = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_0 T} = \frac{T_D}{T}, \quad (7.93)$$

де величина

$$T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_0} = \frac{\hbar}{k_0} \left(\frac{18\pi^2 n_0}{\frac{1}{v_1^3} + \frac{2}{v_2^3}} \right)^{\frac{1}{3}} \approx \frac{\hbar v}{k_0} (6\pi^2 n_0)^{\frac{1}{3}} \quad (7.94)$$

є характеристичною температурою, яка називається *температурою Дебая*. Тоді з урахуванням (7.88) замість (7.91) матимемо

$$U = 3Nk_0 T D \left(\frac{T_D}{T} \right) + U_0. \quad (7.95)$$

Тут

$$U_0 = \frac{9}{8} Nk_0 T_D, \quad (7.96)$$

а функція

$$D \left(\frac{T_D}{T} \right) = \frac{3}{\left(\frac{T_D}{T} \right)^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (7.97)$$

називається *функцією Дебая*.

За високих температур ($T \gg T_D$) $x \ll 1$ і можна записати

$$e^x \approx 1 + x,$$

тоді

$$D \left(\frac{T_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 dx = 1.$$

Отже, за $T \gg T_D$ внутрішня енергія фононного газу згідно з (7.95) має значення

$$U = 3Nk_0 T + U_0, \quad (7.98)$$

а молярна теплоємність дорівнює

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_A k_0 = 3R. \quad (7.99)$$

Теплоємність (7.99) відповідає експериментальному закону Дюлонга і Пті.

Якщо виконується умова $T \ll T_D$, можна вважати, що $T_D/T \rightarrow \infty$ і функцію Дебая (7.97) можна записати

$$D \left(\frac{T_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (7.100)$$

Інтеграл має значення $\pi^4/15$ (див. дод. IX), тому

$$D\left(\frac{T_D}{T}\right) = \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, \quad (7.101)$$

а енергія (7.95) набирає вигляду

$$U = \frac{3\pi^4 Nk_0}{5T_D^3} T^4 + U_0. \quad (7.102)$$

У цьому разі молярна теплоємність системи фононів, тобто теплоємність ґратки одноатомного кристала, має значення

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \alpha T^3, \quad (7.103)$$

де

$$\alpha = \frac{12\pi^4 R}{5T_D^3}. \quad (7.104)$$

Залежність теплоємності кристала від температури за низьких температур у вигляді $C_V = \alpha T^3$ називається *законом Дебая*.

Функція Дебая (7.97) має інтерполяційний характер, тому що теоретичне обґрунтування можливе лише за $T \gg T_D$ і $T \ll T_D$.

Справді, за низьких температур ($T \ll T_D$) збуджуються фонони з малою енергією близько $k_0 T = \hbar\omega = 2\pi\hbar/\lambda$, тобто виникають довгохвильові ($\lambda \gg a$) коливання атомів, за яких дискретність структури кристала неістотна і він поводить як суцільне середовище, для якого справедливим є співвідношення $\omega = kv$.

За високих температур ($T \gg T_D$) велика енергія $k_0 T$ спричинює збудження всіх коливальних ступенів вільності (див. п. 6.9), тому кожна з них вносить в енергію кристала «класичний» внесок $k_0 T$, унаслідок чого розподіл енергії за частотами стає неістотним.

Однак у проміжній ділянці температур ($T \sim T_D$) функція Дебая (7.97) має наближений характер і не в усіх випадках узгоджується з експериментальними даними.

Закон Дебая $C_V = \alpha T^3$ узгоджується з третім законом термодинаміки, згідно з яким (див. п. 1.8) теплоємність C задовольняє умову

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0.$$

З викладених вище міркувань і розрахунків випливає важливе значення температури Дебая T_D , тому подамо її значення для

деяких кристалів: С (алмаз) – 1860 К, Ве – 1000 К, Fe – 453 К, Ag – 215 К, Na – 172 К, Pb – 88 К.

Із поданих прикладів випливає, що температура Дебая $\hbar\omega_{\max}/k_0$ висока для кристалів, які складаються з легких атомів і мають високу міцність. Такий висновок є наслідком того, що частота коливань атомів ω за законом Гука пропорційна $(\chi/m)^{1/2}$, де χ – квазіпружна стала для коливань атомів.

Задачі до розділу 7

7.1. Квантовий ідеальний газ складається з частинок, кожна з яких може перебувати у двох невироджених квантових станах з енергіями ϵ_0 і ϵ_1 . Знайти внутрішню енергію газу та його теплоємність.

Розв'язання. У зв'язку з невиродженістю станів статистична сума для однієї частинки має вигляд

$$Z_0 = \sum_{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{k_0 T}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{k_0 T}} + e^{-\frac{\epsilon_1}{k_0 T}},$$

а для всього газу

$$Z = (Z_0)^N = \left(e^{-\frac{\epsilon_0}{k_0 T}} + e^{-\frac{\epsilon_1}{k_0 T}} \right)^N.$$

Внутрішню енергію обчислимо як

$$U = k_0 T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N k_0 T^2 \frac{\partial \ln Z_0}{\partial T}.$$

Після нескладних обчислень матимемо

$$U = N \epsilon_0 + N k_0 T_c e^{-\frac{T_c}{T}} \left(1 + e^{-\frac{T_c}{T}} \right)^{-1},$$

де $T_c = (\epsilon_1 - \epsilon_0)/k_0$. Теплоємність газу дорівнює

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_0 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_c}{T}} \left(1 + e^{-\frac{T_c}{T}} \right)^{-2}.$$

7.2. Знайти рівняння адиабати для виродженого газу Бозе–Ейнштейна.

Розв'язання. Для адиабатного процесу ($\delta Q = 0$) основне рівняння термодинаміки має вигляд $dU = -pdV$. У п. 7.4 показано, що у випадку виродженого бозе-газу

$$p = \frac{2}{3} A T^{5/2},$$

$$U = A V T^{5/2},$$

де A – незалежний від V і T множник, тому отримаємо рівняння

$$-\frac{5}{2}AVT^{3/2}dT + AT^{5/2}dV = -\frac{2}{3}AT^{5/2}dV,$$

яке після спрощення набере вигляду

$$3VdT = -2TdV.$$

Після інтегрування цього рівняння дістанемо рівняння адиабати у вигляді

$$VT^{3/2} = \text{const},$$

або у вигляді

$$\rho V^{8/3} = \text{const}.$$

7.3. Знайти великий термодинамічний потенціал Гіббса та ентропію виродженого фермі-газу ($T \ll T_0$).

Розв'язання. Згідно з (7.21) рівняння стану квантового ідеального газу таке:

$$pV = \frac{2}{3}U,$$

тому великий термодинамічний потенціал Гіббса має вигляд

$$G = -pV = -\frac{2}{3}U.$$

З урахуванням (7.52) і (7.47) матимемо

$$G = -\frac{4}{15}aV\mu^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu} \right)^2 \right\} = -\frac{2}{5}N\mu_0 \left\{ 1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}.$$

Ентропію обчислимо за допомогою (2.56):

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{\pi^2 N k_0^2 T}{2 \mu_0}.$$

7.4. За якої температури густина енергії випромінювання в одноатомному газі дорівнює густині енергії газу? Обчислити температуру, якщо густина газу дорівнює густині за нормальних умов.

Розв'язання. Густина енергії випромінювання визначається за формулою

$$u(T) = \sigma_0 T^4,$$

а густина енергії газу дорівнює

$$\frac{U}{V} = \frac{3Nk_0 T}{2V}.$$

Тоді з рівності

$$\sigma_0 T^4 = \frac{3Nk_0 T}{2V}$$

знаходимо

$$T = \left(\frac{3Nk_0}{2V\sigma_0} \right)^{1/3} = \left(\frac{3n_0 k_0}{2\sigma_0} \right)^{1/3}.$$

Враховуючи, що $\sigma_0 = 7,6 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \text{К}^4)$, а за нормальних умов $n_0 = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, дістанемо $T = 10^6 \text{ К}$.

7.5. Обчислити температуру Дебая для алюмінію, в якому швидкість поширення поздовжніх і поперечних пружних хвиль дорівнює $v_1 = 3130$ м/с, $v_2 = 6400$ м/с.

Відповідь. $T_D = 410$ К.

7.6. Знайти енергію Фермі за $T = 300$ К, якщо за абсолютного нуля вона дорівнює 5 еВ.

Відповідь. $\epsilon_F = 5(1 - 2,2 \cdot 10^{-5})$ еВ.

7.7. Вивести формулу для спектральної густини рівноважного випромінювання у двовимірному випадку.

Розв'язання. У випадку двовимірного реального простору і двовимірного простору імпульсів елементарний фазовий об'єм дорівнює

$$d\gamma_0 = dx dy dp_x dp_y = dS dS_p \quad (1)$$

Тут $dS = dx dy$, $dS_p = dp_x dp_y = p dp d\phi$, ϕ – полярний кут. Проінтегрувавши (1) за ϕ у межах від 0 до 2π та за S у межах від 0 до S , дістанемо

$$d\gamma = 2\pi S p dp.$$

У двовимірному випадку об'єм квантової комірки $\Delta\gamma_0 = (2\pi\hbar)^2$, тому число квантових станів частинки з імпульсом в інтервалі від p до $p + dp$ дорівнює

$$dg = \frac{d\gamma}{\Delta\gamma_0} = \frac{S p dp}{2\pi\hbar^2}.$$

Імпульс фотона $p = \hbar\omega/c$, тому

$$dg = \frac{S\omega d\omega}{2\pi c^2} \quad (2)$$

На підставі (2) можна записати ($S = 1$)

$$\rho(\omega, T) d\omega = \hbar\omega \bar{n} dg = \frac{\hbar}{2\pi c^2} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1},$$

тобто спектральна густина випромінювання дорівнює

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{2\pi c^2} \frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1}.$$

7.8. Знайти термодинамічний потенціал Гіббса та вільну енергію вродженого фермі-газу за $T \neq 0$.

Розв'язання. Використовуючи (7.52 в), можна зразу записати

$$\Phi = N\mu = N\mu_0 \left\{ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}.$$

Вільна енергія $F = U - TS$. Енергію фермі-газу за $T \ll T_0$ згідно з (7.54) визначимо як

$$U = \frac{3}{5} N\mu_0 \left\{ 1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}.$$

а ентропію, обчислену в задачі 7.3:

$$S = \frac{\pi^2 N k_0^2 T}{2 \mu_0},$$

тому

$$F = U - TS = \frac{3}{5} N \mu_0 \left\{ 1 - \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right\}.$$

7.9. Обчислити світловий тиск у центрі вибуху атомної бомби, де температура $T = 10^8$ К. Випромінювання вважати рівноважним.

Відповідь. $p = 2,3 \cdot 10^{11}$ атм.

7.10. Обчислити енергію U_0 нульових коливань охолодженого до твердого стану одного моля аргону з температурою Дебая $T_D = 92$ К.

Відповідь. $U_0 = 857$ Дж/моль.

7.11. Обчислити число фотонів в одиниці об'єму рівноважного теплового випромінювання за температури $T = 300$ К.

Розв'язання. За допомогою формули Планка знаходимо

$$N_\phi = \int_0^\infty \frac{\rho(\omega, T) d\omega}{\hbar \omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_0 T}} - 1} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1}.$$

Останній інтеграл дорівнює 2,204 (див. дод. IX), тому

$$(1) \quad N_\phi = \frac{2,404}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3 = 5,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}.$$

7.12. Знайти вільну енергію, тиск та ентропію фононного газу в одноатомному кристалі.

Розв'язання. На підставі (7.94) і (7.102) дістанемо

$$U = \frac{3\pi^4 N k_0 T^4}{5T_D^3} + U_0 = \frac{\pi^2 k_0^4 V T^4}{10\hbar^3 v^3} + U_0.$$

Вільну енергію обчислимо за допомогою співвідношення (2.38), що впливає з рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$F = -T \int_0^T \frac{U}{T^2} dT = -\frac{\pi^2 k_0^4 V T^4}{30\hbar^3 v^3} + U_0.$$

Тиск фононного газу дорівнює

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\pi^2 k_0^4 V T^4}{30\hbar^3 v^3},$$

а ентропія

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2 k_0^4 V T^3}{15\hbar^3 v^3}.$$

8.1. Ймовірність флуктуації

Як вже зазначалось у п. 4.5, атомно-молекулярна структура речовини та хаотичний тепловий рух її частинок зумовлюють безперервну і дуже швидко зміну мікропараметрів системи. Внаслідок цього швидко змінюються миттєві значення макропараметрів.

Якщо система перебуває в стані термодинамічної рівноваги, миттєві значення макроскопічних параметрів змінюються («дрижать») біля деяких середніх значень, які й є вимірюваними величинами.

Отже, миттєві значення макропараметрів відмінні від їх середніх значень. Такі відхилення називаються *флуктуаціями* відповідних величин. Вони є обов'язковим елементом макроскопічної системи і позбавитись від них неможливо принципово.

Флуктуації спричиняють низку відомих явищ, зокрема блакитний колір неба та червоний колір Сонця й Місяця під час їх сходу і заходу, помутніння речовини в критичному стані (критична опалесценція), шумовий фон у радіоприймальній апаратурі, броунівський рух дрібних часточок речовини, завислих у рідині, обмеженість чутливості вимірювальних приладів тощо.

Теорія флуктуаційних явищ сформульована на основі статистичної фізики, розроблена в 1904–1906 рр. А. Ейнштейном і польським фізиком М. Смолуховським. Їхні праці мали вирішальне значення для остаточного утвердження статистичної фізики й атомно-молекулярної теорії речовини, зважаючи на те, що в той час ще не всі фізики та хіміки визнавали об'єктивне існування атомів і молекул.

У п. 4.5 показано, що мірою флуктуацій деякої макровеличини F слід вважати середньоквадратичне відхилення, яке надалі називатимемо *флуктуацією* («абсолютною» флуктуацією)

$$\delta(F) = \sqrt{(\Delta F)^2} = \sqrt{F^2 - (\bar{F})^2}. \quad (8.1)$$

Для оцінки масштабності флуктуації введемо відносну флуктуацію

$$\eta(F) = \frac{\delta(F)}{\bar{F}}. \quad (8.2)$$

Усереднення, застосоване в (8.1), потребує знання ймовірності флуктуації, тобто функції $w(F)$. У зв'язку з цим розглянемо флуктуацію деякого параметра F у системі, яка розміщена в термостаті, і вважатимемо, що система і термостат утворюють замкнену систему, тобто наша система є підсистемою великої замкненої системи. Вважатимемо також, що термостат перебуває весь час у рівноважному стані з температурою T .

Тоді згідно з п. 4.6 ймовірність мікростану замкненої системи, в якій підсистема має значення параметра F , визначається за формулою

$$w(F) = \text{const} \Omega(F), \quad (8.3)$$

а термодинамічна ентропія S замкненої системи записується у вигляді

$$S(F) = k_0 \ln \Omega(F) = k_0 \ln w(F) + \text{const}. \quad (8.4)$$

Якщо замкнена система разом з підсистемою рівноважна, а параметр F підсистеми має рівноважне значення F_0 , тоді

$$S(F_0) = k_0 \ln w(F_0) + \text{const}. \quad (8.5)$$

У разі відхилення параметра F від рівноважного значення F_0 підсистема переходить (спонтанно) до нерівноважного стану зі зменшенням ентропії (ентропія рівноважного стану максимальна). Ентропія змінюється на величину

$$\Delta S = S(F) - S(F_0) = k_0 \ln \frac{w(F)}{w(F_0)}. \quad (8.6)$$

З формули (8.6) випливає, що ймовірність флуктуації (відхилення F від F_0) можна записати у вигляді

$$w(F) = C e^{\frac{\Delta S}{k_0}}, \quad (8.7)$$

де множник $C = w(F_0)$ вважатимемо постійним.

Флуктуації відбуваються спонтанно за відсутності зовнішніх впливів, тому внутрішня енергія замкненої системи $U_0 = \text{const}$, тобто $\Delta U_0 = 0$. Однак з метою розрахунку ймовірності флуктуації вважатимемо, що відхилення параметра F відносно значення F_0 відбувається під впливом деякого зовнішнього чинника (але не термостата), який при цьому повинен виконувати деяку роботу $\Delta A_{\text{зов}}$ без зміни об'єму V . Підсистема в цьому разі виконує роботу $\Delta A = -\Delta A_{\text{зов}}$.

Згідно з основним рівнянням термодинаміки для замкненої системи можна записати

$$\Delta U_0 = T\Delta S - \Delta A = 0, \quad (8.8)$$

тобто

$$\Delta S = \frac{\Delta A}{T}. \quad (8.9)$$

З (8.7) та (8.9) випливає, що

$$w(F) = Ce^{\frac{\Delta A}{k_0 T}}, \quad (8.10)$$

тобто ймовірність флуктуації визначається роботою, яку повинна виконати підсистема для зміни параметра F на величину $\Delta F = F - F_0$.

У макроскопічній системі з великим числом частинок відхилення ΔF малі (див. п. 4.5). Вважаючи їх достатньо повільними, вираз для роботи ΔA може бути записаний за допомогою рівноважного виразу (2.31)

$$\Delta A = T\Delta S - p\Delta V - \Delta U. \quad (8.11)$$

Тут всі величини належать до підсистеми, а її індекс випущено задля спрощення запису.

У разі прості системи з незалежними параметрами S і V розвинемо малу величину ΔU в ряд за степенями ΔS і ΔV із точністю до доданків другого порядку мализни включно:

$$\begin{aligned} \Delta U = & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + \\ & + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Враховуючи, що

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0 = -p, \quad (8.13)$$

після підстановки (8.12) у (8.11) дістанемо

$$\begin{aligned} \Delta A = & -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2 \right]. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Якщо використати тотожності

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_0 \Delta V; \quad (8.15)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_0 \Delta V, \quad (8.16)$$

то на підставі (8.15), (8.16) та (8.13) роботу (8.14) можна записати як

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \left[\Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_0 \Delta S + \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_0 \Delta V \right] = -\frac{1}{2} \{ \Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V \}. \quad (8.17)$$

Тоді ймовірність флуктуації величини F (8.10) набере вигляду

$$w(F) = C e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2k_0 T}}. \quad (8.18)$$

Нормувальний множник C визначається з умови

$$\int w(F) dF = 1. \quad (8.19)$$

8.2. Флуктуації об'єму і густини

Обчислимо за допомогою (8.18) флуктуацію об'єму за постійної температури. Тоді $\Delta T = 0$,

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V, \quad (8.20)$$

а рівняння (8.18) набере вигляду

$$w(V) = C e^{-\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_0 T}}. \quad (8.21)$$

Показник експоненти у (8.21) має бути від'ємним, інакше зі зростанням відхилення ΔV об'єму від рівноважного значення ймовірність відхилення необмежено зростатиме, і рівноважний стан виявиться нестійким. Отже, умова стійкості речовини полягає у співвідношенні

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0, \quad (8.22)$$

враховуючи яке, можна записати

$$w(V) = C e^{-\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_0 T}}. \quad (8.23)$$

Нормуючи ймовірність (8.23), дістанемо

$$\int w(V) dV = C \int e^{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_0 T}} dV = C \left\{ \frac{2\pi k_0 T}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \right\}^{\frac{1}{2}} = 1. \quad (8.24)$$

Тут при обчисленні інтеграла використано інтеграл Пуассона (див. VI.6). Таким чином,

$$C = \left\{ \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{2\pi k_0 T} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

отже,

$$w(V) = \left\{ \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{2\pi k_0 T} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_0 T}}. \quad (8.25)$$

За допомогою (8.25) та використовуючи інтеграл Пуассона (VI.8) (див. дод. VI), обчислимо дисперсію $(\Delta V)^2$

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta V)^2} &= \int (\Delta V)^2 w(V) dV = \\ &= \left\{ \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{2\pi k_0 T} \right\}^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta V)^2 e^{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2k_0 T}} d(\Delta V) = \frac{k_0 T}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \end{aligned} \quad (8.26)$$

Отже, флуктуація об'єму має вигляд

$$\delta(V) = \sqrt{\frac{k_0 T}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}} = \sqrt{k_0 T \beta V}, \quad (8.27)$$

де

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (8.28)$$

— ізотермічний коефіцієнт стисливості.

Для ідеального газу $pV = Nk_0T$, тому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_0T}{V^2} \quad (8.29)$$

$$\delta(V) = \frac{V}{\sqrt{N}}. \quad (8.30)$$

Згідно з п. 4.5 відносна флуктуація дорівнює

$$\eta(V) = \frac{\delta(V)}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (8.31)$$

Флуктуацію густини знайдемо за допомогою флуктуації об'єму:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \Delta\rho = -\frac{m}{V^2}\Delta V, \quad \overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{m^2}{V^4}\overline{(\Delta V)^2}. \quad (8.32)$$

Отже,

$$\delta(\rho) = \sqrt{\overline{(\Delta\rho)^2}} = \frac{m}{V^2}\delta(V) = \frac{m}{V^2} \sqrt{\frac{k_0T}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}}. \quad (8.33)$$

Для ідеального газу

$$\delta(\rho) = \frac{m}{V^2} \frac{V}{\sqrt{N}} = \frac{\rho}{\sqrt{N}}, \quad \eta(\rho) = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (8.34)$$

Обчислимо тепер флуктуацію числа частинок N у фіксованому об'ємі V . Записавши для цього число частинок підсистеми у вигляді

$$N = \frac{\rho V}{m_0},$$

де m_0 – маса однієї частинки, з урахуванням (8.33) дістанемо

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{V^2}{m_0^2} \overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{V^2}{m_0^2} \frac{m^2}{V^4} \frac{k_0T}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|} = \frac{N^2}{V^2} \frac{k_0T}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}, \quad (8.35)$$

тобто

$$\delta(N) = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{k_0T}{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|}}. \quad (8.36)$$

Для ідеального газу

$$\delta(N) = \sqrt{N}, \quad \eta(N) = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (8.37)$$

З курсу молекулярної фізики відомо, що з наближенням стану газу до критичного модуль похідної $\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|$ зменшується, тому згідно з (8.33) зростають флуктуації густини. В критичному стані вони стають дуже великими, внаслідок чого розсіяння світла на них (молекулярне розсіяння світла) спричинює помутніння середовища в критичному стані (явище критичної опалесценції).

На діаграмі p - V критичний стан зображається точкою перегину ізотерми, в якій $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$, тому за формулою (8.33) $\delta(\rho) = \infty$. Це свідчить про незастосовність поданої тут теорії флуктуацій до речовини в критичному стані. Теорію флуктуацій для такого випадку викладено в [4].

8.3. Флуктуації температури, тиску та ентропії

Припустимо тепер, що незалежними параметрами простої системи є температура T та об'єм V . Тоді ймовірність (8.18) слід записати так:

$$w(V, T) = C e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2k_0 T}}, \quad (8.38)$$

а зміни ентропії ΔS і тиску Δp :

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T; \quad (8.39)$$

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T. \quad (8.40)$$

Враховуючи, що $\delta Q = T dS$, можна записати

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\delta Q}{T dT} = \frac{C_V}{T}. \quad (8.41)$$

Крім того, згідно з (2.296)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (8.42)$$

Тоді замість (8.39) матимемо

$$\Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T, \quad (8.43)$$

а на підставі (8.40) і (8.43) знайдемо

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V = \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2. \quad (8.44)$$

З урахуванням (8.44) ймовірність (8.38) набере вигляду

$$w(V, T) = Ce^{-\frac{C_V(\Delta T)^2}{2k_0T} - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] \frac{(\Delta V)^2}{2k_0T}} \quad (8.45)$$

Після застосування умови нормування

$$\int w(V, T) dV dT = 1$$

ймовірність одночасних флуктуацій температури та об'єму запишемо так:

$$w(V, T) = \sqrt{\frac{C_V}{2\pi k_0 T^2}} e^{-\frac{C_V(\Delta T)^2}{2k_0 T^2}} \sqrt{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right]} e^{-\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] \frac{(\Delta V)^2}{2k_0 T}} \quad (8.46)$$

Обчислення флуктуацій температури та об'єму за допомогою (8.46) приводить до таких результатів:

$$\overline{(\Delta T)^2} = \int (\Delta T)^2 w(V, T) dV dT = \frac{k_0 T^2}{C_V}; \quad (8.47)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \int (\Delta V)^2 w(V, T) dV dT = \frac{k_0 T}{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right]}, \quad (8.48)$$

тобто

$$\delta(T) = \sqrt{\frac{k_0 T^2}{C_V}}, \quad \delta(V) = \sqrt{\frac{k_0 T}{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right]}} \quad (8.49)$$

Як і слід було чекати, отримана флуктуація об'єму збігається з (8.26). Легко переконатися, що для одноатомного ідеального газу

$$\delta(T) = T \sqrt{\frac{2}{3N}}, \quad \eta(T) = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (8.50)$$

Ймовірність (8.46) є добутком імовірностей флуктуацій температури та об'єму, з чого випливає їх статистична незалежність (див. дод. I).

Зазначимо також, що ймовірності флуктуацій (8.25) та (8.46) за формою збігаються з нормальним розподілом Гаусса (див. дод. I)

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} e^{-\frac{1(\Delta x)^2}{2(\Delta x)^2}}, \quad (8.51)$$

тому результати, отримані під час обчислення (8.26), (8.47) і (8.48), можна дістати зіставленням (8.25) та (8.46) з (8.51). Такий спосіб застосуємо для обчислення флуктуацій тиску та ентропії.

Якщо вибрати ентропію і тиск як незалежні параметри, то

$$w(S, p) = Ce^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2k_0 T}} \quad (8.52)$$

У цьому випадку

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p; \quad (8.53)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p. \quad (8.54)$$

Врахуємо тепер, що згідно з (2.29) в

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (8.55)$$

а

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\delta Q_p}{T dT} = \frac{C_p}{T}, \quad (8.56)$$

тобто

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}. \quad (8.57)$$

На підставі (8.53) – (8.57) дістанемо

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V = \frac{T}{C_p} (\Delta S)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2,$$

отже,

$$w(S, p) = Ce^{-\frac{(\Delta S)^2}{2k_0 C_p} + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \frac{(\Delta p)^2}{2k_0 T}} \quad (8.58)$$

Після нормування ймовірності $w(S, p)$ матимемо

$$w(S, p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_0 C_p}} e^{-\frac{(\Delta S)^2}{2k_0 C_p}} \sqrt{\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right|} e^{-\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right| \frac{(\Delta p)^2}{2k_0 T}} \quad (8.59)$$

Порівнюючи (8.59) з (8.51), знаходимо

$$\delta(S) = \sqrt{k_0 C_p}, \quad \delta(p) = \sqrt{\frac{k_0 T}{\left|\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right|}} \quad (8.60)$$

Зі співвідношення (8.59) випливає також статистична незалежність флуктуацій ентропії та тиску.

8.4. Обчислення флуктуацій за допомогою канонічного розподілу Гіббса

Якщо систему розміщено в термостаті, то в деяких випадках флуктуації фізичних величин зручно обчислювати за допомогою канонічного розподілу Гіббса, який для класичної системи має вигляд (див. п. 4.8)

$$dW = \frac{1}{J} e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma, \quad (8.61)$$

де

$$J = \int e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma \quad (8.62)$$

– статистичний інтеграл.

Для прикладу знайдемо за допомогою канонічного розподілу Гіббса флуктуацію енергії E .

Згідно з (8.1)

$$\delta(E) = \sqrt{E^2 - (\bar{E})^2}, \quad (8.63)$$

тому необхідно обчислити $\overline{E^2}$ і $(\bar{E})^2$, які визначаються за співвідношеннями

$$\bar{E} = \int E dW = \frac{1}{J} \int E e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma; \quad (8.64)$$

$$\overline{E^2} = \int E^2 dW = \frac{1}{J} \int E^2 e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma. \quad (8.65)$$

Враховуючи, що статистичний інтеграл J залежить від температури, із (8.64) дістанемо

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} &= -\frac{1}{J^2} \frac{\partial J}{\partial T} \int E e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma + \frac{1}{J k_0 T^2} \int E^2 e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma = \\ &= -\frac{\bar{E}}{J} \frac{\partial J}{\partial T} + \frac{\overline{E^2}}{k_0 T^2}. \end{aligned} \quad (8.66)$$

Похідна $\partial J / \partial T$ дорівнює (див. (8.62))

$$\frac{\partial J}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma = \frac{1}{k_0 T^2} \int E e^{-\frac{E}{k_0 T}} d\Gamma = \frac{J \bar{E}}{k_0 T^2}, \quad (8.67)$$

тому (8.66) набирає вигляду

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\overline{E^2} - (\bar{E})^2}{kT^2}. \quad (8.68)$$

Величина \bar{E} є термодинамічною внутрішньою енергією U , тому за $V = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V. \quad (8.69)$$

На підставі (8.63), (8.68) і (8.69) знаходимо

$$\delta(E) = \sqrt{k_0 T^2 C_V}. \quad (8.70)$$

Для одноатомного ідеального газу

$$U = \frac{3}{2} N k_0 T, \quad C_V = \frac{3}{2} N k_0,$$

тому

$$\delta(E) = k_0 T \sqrt{\frac{3N}{2}}, \quad \eta(E) = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (8.71)$$

Покажемо тепер, що такий самий результат отримаємо, обчислюючи флуктуацію енергії за постійного об'єму, користуючись імовірністю флуктуації (8.18).

За $V = \text{const}$

$$w(E) = C e^{-\frac{\Delta T \Delta S}{2k_0 T}}, \quad (8.72)$$

крім того,

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \Delta E = \frac{\Delta E}{T}; \quad (8.73)$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V \Delta E = \frac{\Delta E}{C_V}. \quad (8.74)$$

Отже,

$$w(E) = C e^{-\frac{(\Delta E)^2}{2k_0 T^2 C_V}}, \quad (8.75)$$

а після нормування

$$w(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_0 T^2 C_V}} e^{-\frac{(\Delta E)^2}{2k_0 T^2 C_V}}. \quad (8.76)$$

Порівнюючи (8.76) з (8.51), знаходимо

$$\delta(E) = \sqrt{k_0 T^2 C_V}.$$

8.5. Молекулярне розсіяння світла

Одним із важливих наслідків флуктуацій густини є молекулярне розсіяння світла.

Розсіянням світла називається зміна напрямку його поширення внаслідок взаємодії з речовиною; воно виявляє себе як не власне світіння речовини і відбувається лише в оптично неоднорідних середовищах.

Прикладом оптично неоднорідних середовищ є каламутні середовища – аерозолі (дим, туман), емульсії тощо, які містять дрібні частинки речовини, показник заломлення яких відмінний від показника заломлення середовища. Якщо розміри таких частинок не перевищують $0,2\lambda$, де λ – довжина хвилі світла, розсіяння називається *рейлейвським*, характерною особливістю якого є пропорційність інтенсивності до частоти в четвертому степені (закон Релея).

Однак розсіяння світла спостерігається і в оптично чистих середовищах, які не містять сторонніх частинок, зокрема в чистих газах, рідинах і т. д. Воно відбувається завдяки флуктуаціям густини і називається *молекулярним розсіянням світла*. Подамо коротко його пояснення.

Відносна флуктуація густини в ідеальному газі визначається за формулою (8.34)

$$\eta(\rho) = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (8.77)$$

Припустимо, що флуктуації стають істотними за $\eta(\rho) = 0,05$. Згідно з (8.77) такому значенню відносної флуктуації відповідає число молекул $N = 400$, які за нормальних умов займають об'єм $\delta V = 1,5 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$, розміри якого $l = \sqrt[3]{\delta V} = 25 \text{ нм}$. Отже, помітні флуктуації відбуваються в об'ємах, розміри яких $l \leq 0,1\lambda$, де λ – довжина хвилі світла.

Падаюче світло спричинює вимушені коливання оптичних електронів молекул середовища, внаслідок чого випромінюються вторинні світлові хвилі. На молекули, що містяться в ділянці речовини, розміри якої $l \leq 0,1\lambda$, діє світлова хвиля з майже однакою фазою (зміна фази $\Delta\phi = 2\pi l / \lambda$), тому і вторинні світлові хвилі, випромінювані молекулами такої ділянки, мають майже однакову фазу (когерентні).

Якщо флуктуації густини в оптично чистому середовищі відсутні, всі ділянки такого розміру мають однакове число молекул, тому випромінюють у довільному напрямку, який не збігається з напрямком падаючого світла. Вторинні світлові хвилі мають однакову інтенсивність, але різні фази; в результаті інтерференції вони взаємно гасяться і в підсумку розсіяння світла не відбувається.

Проте через флуктуації густини зазначені ділянки однакового розміру мають різні числа молекул, тому випромінюють вторинні хвилі різної інтенсивності і в результаті інтерференції повного гасіння їх не відбувається, тобто виникає розсіяння світла.

З електродинаміки відомо, що випромінювання електромагнітних хвиль відбувається, якщо з часом змінюється електричний дипольний момент системи $\vec{d}(t)$ (електродипольне випромінювання), причому інтенсивність такого випромінювання пропорційна квадрату модуля його другої похідної:

$$J = \left| \ddot{\vec{d}} \right|^2. \quad (8.78)$$

У зв'язку з цим знайдемо електродипольний момент об'єму δV , який зумовлено флуктуаціями густини.

Якщо $\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi \vec{\mathcal{E}}(t)$ – вектор поляризації середовища, де $\chi = \epsilon - 1$ – діелектрична сприйнятливість, ϵ – діелектрична проникність середовища, а

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (8.79)$$

– вектор напруженості електричного поля світлової хвилі, то електричний дипольний момент об'єму δV дорівнює

$$p_e(t) = P(t)\delta V = \epsilon_0 \chi \delta V \mathcal{E}(t).$$

Внаслідок флуктуацій густини змінюється число молекул в одиниці об'єму середовища, отже, змінюється діелектрична сприйнятливість χ , яка пропорційна числу молекул в одиниці об'єму

$\chi = \alpha n_0$, де α – поляризованість молекули, тому змінюється і момент p_e :

$$\Delta p_e = \epsilon_0 \Delta \chi \delta V \mathcal{E}(t).$$

Оскільки

$\Delta \chi = \alpha \Delta n_0 = \chi \frac{\Delta n_0}{n_0} = \chi \frac{\Delta \rho}{\rho}$,

знаходимо

$$\Delta p_e = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \delta V \mathcal{E}(t) \frac{\Delta \rho}{\rho}.$$

Електродипольний момент $d(t)$, зумовлений флуктуаціями густини, визначається у вигляді середньоквадратичного значення

$$d(t) = \sqrt{(\Delta p_e)^2} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \delta V \mathcal{E}(t) \frac{\sqrt{(\Delta \rho)^2}}{\rho}.$$

Для ідеального газу, враховуючи (8.34), дістанемо

$$d(t) = (\epsilon - 1) \epsilon_0 g(t) \sqrt{\frac{k_0 T \delta V}{p}}. \quad (8.80)$$

Отже, згідно з (8.78), (8.79) та (8.80), для інтенсивності розсіяного об'ємом δV світла можна записати співвідношення

$$J_{\text{розс}}(\delta V) = J_0 (\epsilon - 1)^2 \delta V \frac{\omega^4 T}{p}, \quad (8.81)$$

де $J_0 \sim \epsilon_0^2$ – інтенсивність падаючого світла.

Повна інтенсивність розсіяного світла складається з суми інтенсивностей від малих об'ємів δV , тому що флуктуації густини в них відбуваються хаотично і розсіяне ними світло взаємно некогерентне.

Відповідно до (8.81) світло більшої частоти (меншої довжини хвилі) розсіюється сильніше, ніж світло меншої частоти. Внаслідок цього розсіяне біле світло збагачене на компоненти з меншою довжиною хвилі (блакитне, синє та фіолетове випромінювання) і має блакитний відтінок. Саме тому чисте безхмарне небо виглядає блакитним, оскільки ми бачимо розсіяне ним сонячне світло.

І навпаки, спостерігаючи схід або захід Сонця і Місяця, ми бачимо пряме, а не розсіяне світло; воно збіднене на блакитний колір, тому ці світла мають червоний колір.

Зі співвідношення (8.81) впливає також, що з підвищенням температури інтенсивність розсіяного світла зростає, тобто нагріте середовище розсіює світло інтенсивніше.

Ми обмежилися загальними міркуваннями щодо молекулярного розсіяння світла. Докладніша теорія, яку ми не розглядаємо, дає змогу встановити зв'язок інтенсивності, напрямку та поляризації розсіяного світла з характеристиками падаючого світла і середовища.

8.6. Броунівський рух

Яскравим свідченням атомно-молекулярної структури речовини та існування флуктуацій фізичних величин є *броунівський рух* – безперервний хаотичний рух завислих у рідині або газі дрібних твердих або рідких частинок. Він був відкритий у 1827 р. англійським ботаніком Р. Броуном, який за допомогою мікроскопа спостерігав такий рух у воді частинок квіткового пилку.

Тривалий час не існувало пояснення броунівського руху, особливо його безперервності, яка спостерігається, незважаючи на в'язкість рідини (газу). Отже, праці А. Ейнштейна і польського фізика М. Смолуховського з теорії броунівського руху, створені на підставі атомно-молекулярної структури речовини, мали важливе значення для становлення статистичної фізики.

Експериментальні дослідження показали, що інтенсивність броунівського руху істотно залежить від розмірів частинок, температури та в'язкості середовища. В рідині частинки з розміром $r \geq 10^{-6}$ м майже не рухаються, а інтенсивно рухаються частинки з розміром $r \leq 10^{-7}$ м.

З підвищенням температури інтенсивність броунівського руху зростає, а зі зростанням в'язкості середовища – зменшується.

Броунівські частинки містять велике число молекул ($10^7 - 10^8$), тому є макроскопічними об'єктами (мікрооб'єктами, мікрочастинками є молекули, атоми тощо), отже, їх рух не слід ототожнювати з рухом молекул рідини або газу, а потрібно розглядати як наслідок хаотичного руху молекул середовища, які безперервно стикаються з поверхнями частинок, тобто чинять на них певний тиск.

Якщо частинка достатньо велика, удари молекул з різних боків скомпенсовані і результуюча сила дорівнює нулеві. Однак у разі малої поверхні частинки удари молекул з різних боків стають незрівноваженими, тиск на неї з певного боку буде переважним, внаслідок чого вона почне рухатись у відповідному напрямку. В наступний момент часу тиск переважатиме з іншого боку і напрямок руху частинки зміниться.

Вважаючи, згідно з теоремою про рівнорозподіл кінетичної енергії за ступенями вільності, що в стані термодинамічної рівноваги середня кінетична енергія броунівської частинки дорівнює $(3/2)k_0T$, знаходимо середньоквадратичну швидкість, яка за $T \approx 300$ К та $m \approx 10^{-17}$ г має значення $v \approx 4$ см/с.

Однак напрямок і величина цієї швидкості змінюється хаотично з частотою близько 10^{12} с⁻¹, тому результуюча (спостережувана) швидкість броунівської частинки значно менша і є величиною $\sim 10^{-4}$ см/с.

Внаслідок хаотичності броунівського руху закон руху у вигляді $\vec{r} = \vec{r}(t)$ знайти неможливо, але можна знайти середньоквадратичне зміщення частинки вздовж довільного напрямку, наприклад уздовж осі x .

З цією метою запишемо рівняння руху частинок з масою m у вигляді

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_x - \gamma \frac{dx}{dt}, \quad (8.82)$$

де F_x – проекція на вісь x випадкової сили, яка діє на частинку в результаті ударів молекул; $-\gamma \frac{dx}{dt}$ – сила в'язкого тертя, спрямована проти швидкості та пропорційна їй.

Для частинок сферичної форми з радіусом r коефіцієнт γ визначається за законом Стокса

$$\gamma = 6\pi\eta r, \quad (8.83)$$

в якому η – коефіцієнт в'язкості (в'язкого тертя, внутрішнього тертя).

Сила F_x набуває випадкових значень, тобто функція F_x не має аналітичного вигляду, тому пряме інтегрування рівняння (8.82) неможливе і слід ввести середні величини. Помноживши для цього рівняння (8.82) на x , отримаємо

$$mx \frac{d^2 x}{dt^2} = xF_x - \gamma x \frac{dx}{dt}. \quad (8.84)$$

Легко переконатися, що

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2, \quad (8.85)$$

тому замість (8.84) можна записати рівняння

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = xF_x - \gamma x \frac{dx}{dt} = xF_x - \frac{1}{2} \gamma \frac{d}{dt} (x^2). \quad (8.86)$$

Усереднено отримане рівняння, враховуючи, що

$$\overline{\frac{d^2}{dt^2} (x^2)} = \frac{d^2}{dt^2} (\overline{x^2}); \quad (8.87)$$

$$\overline{\frac{d}{dt} (x^2)} = \frac{d}{dt} (\overline{x^2}). \quad (8.88)$$

У такий спосіб знаходимо

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2}{dt^2} (\overline{x^2}) - m \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = \overline{xF_x} - \frac{1}{2} \gamma \frac{d}{dt} (\overline{x^2}). \quad (8.89)$$

Величини F_x і x випадкові і взаємно незалежні, отже (див. дод. I),

$$\overline{xF_x} = \overline{x} \overline{F_x}.$$

Проте внаслідок хаотичної зміни сили F_x $\overline{F_x} = 0$. Тоді рівняння (8.89) матиме вигляд

$$m \frac{d^2}{dt^2} (\overline{x^2}) - 2m \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = -\gamma \frac{d}{dt} (\overline{x^2}). \quad (8.90)$$

У рівноважному стані системи

$$m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = m \overline{v_x^2} = 2 \frac{m \overline{v_x^2}}{2} = k_0 T, \quad (8.91)$$

тому на підставі (8.90) і (8.91) знаходимо рівняння

$$m \frac{d^2}{dt^2} (\overline{x^2}) - 2k_0 T = -\gamma \frac{d}{dt} (\overline{x^2}), \quad (8.92)$$

яке після введення позначення

$$\frac{d}{dt} (\overline{x^2}) = f \quad (8.93)$$

набере вигляду

$$\frac{df}{dt} + \frac{\gamma}{m} f - \frac{2k_0 T}{m} = 0. \quad (8.94)$$

Загальний розв'язок рівняння (8.94) є сумою частинного розв'язку цього рівняння та загального розв'язку однорідного рівняння

$$\frac{df}{dt} + \frac{\gamma}{m} f = 0. \quad (8.95)$$

Неважко переконатися, що частинний розв'язок матиме вигляд

$$f_{\text{част}} = \frac{2k_0 T}{\gamma},$$

а загальний розв'язок рівняння (8.95) записується так:

$$f_{\text{заг}} = C e^{-\frac{\gamma t}{m}}. \quad (8.96)$$

Отже, загальний розв'язок рівняння (8.94) набере вигляду

$$f = \frac{2k_0 T}{\gamma} + C e^{-\frac{\gamma t}{m}}. \quad (8.97)$$

Відношення γ/m у показнику експоненти для частинок сферичної форми можна записати як

$$\frac{\gamma}{m} = \frac{6\pi\eta r}{m} = \frac{9\eta}{2r^2\rho}, \quad (8.98)$$

де ρ – густина речовини частинки.

Для води $\eta = 10^{-3}$ кг/(м·с), $\rho = 10^3$ кг/м³, тому для частинок з розміром $r = 10^{-7}$ м $\frac{\gamma}{m} = 10^8$. У зв'язку з цим зі зростанням часу t

другий доданок у (8.97) швидко прямує до нуля і ним можна знехтувати. Отже,

$$f = \frac{d}{dt} \left(\overline{x^2} \right) = \frac{2k_0 T}{\gamma}, \quad (8.99)$$

звідси

$$\overline{x^2} = \int f dt = \frac{2k_0 T}{\gamma} t + C_1. \quad (8.100)$$

Оскільки за $t = 0$ $\overline{x^2} = 0$, знаходимо $C_1 = 0$ і

$$\overline{x^2} = \frac{2k_0 T}{\gamma} t. \quad (8.101)$$

Ураховуючи, що внаслідок хаотичності руху броунівської частинки $\overline{x} = 0$, і позначивши її середньоквадратичне зміщення як Δ , дістанемо

$$\Delta = \sqrt{\overline{x^2} - (\overline{x})^2} = \sqrt{\frac{2k_0 T}{\gamma} t}. \quad (8.102)$$

Для сферичних частинок, на підставі (8.83) і (8.102), матимемо формулу Ейнштейна–Смолуховського

$$\Delta = \sqrt{\frac{k_0 T t}{3\pi\eta r}}. \quad (8.103)$$

Формула (8.103) багаторазово перевірялась експериментально. Дослідні дані засвідчили, що вона правильно передає залежність Δ від температури, часу, в'язкості та розмірів частинок.

Наприкінці зауважимо: безперервність броунівського руху свідчить про те, що броунівські частинки постійно поповнюють свою енергію з середовища, витрачаючи її на подолання в'язкого тертя, тобто про уявне порушення другого закону термодинаміки. Проте він стосується макроскопічних процесів – виконання за рахунок внутрішньої енергії нагрівника механічної роботи, пов'язаної з упорядкованим рухом. Тому хаотичний броунівський рух використати для створення вічного двигуна другого роду неможливо.

Задачі до розділу 8

8.1. Знайти флуктуацію числа частинок за допомогою великого канонічного розподілу Гіббса.

Розв'язання. Великий канонічний розподіл Гіббса має вигляд (див. п. 5)

$$w(\epsilon, n) = \frac{1}{Z} \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{n\mu - \epsilon}{k_0 T}}, \quad (1)$$

де
$$\bar{Z} = \sum_{\epsilon, n} \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}$$

— велика статистична сума (5.61).

Флуктуацію числа частинок n визначимо як

$$\delta(n) = \sqrt{n^2 - (\bar{n})^2}. \quad (2)$$

Середнє значення числа частинок за допомогою статистичної суми \bar{Z} запишемо у вигляді (5.63)

$$\bar{n} = k_0 T \frac{1}{\bar{Z}} \frac{\partial \bar{Z}}{\partial \mu}.$$

За допомогою (1) знаходимо також

$$\overline{n^2} = \sum_{\epsilon, n} n w(\epsilon, n) = \frac{1}{\bar{Z}} \sum_{\epsilon, n} n^2 \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}}.$$

Враховуючи, що

$$\frac{\partial \bar{Z}}{\partial \mu} = \frac{\bar{Z}}{k_0 T} \bar{n};$$

$$\frac{\partial^2 \bar{Z}}{\partial \mu^2} = \frac{1}{(k_0 T)^2} \sum_{\epsilon, n} n^2 \Omega(\epsilon, n) e^{\frac{\mu n - \epsilon}{k_0 T}} = \frac{\bar{Z}}{(k_0 T)^2} \overline{n^2},$$

дістанемо

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = k_0 T \left[\frac{1}{\bar{Z}} \frac{\partial^2 \bar{Z}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{\bar{Z}} \frac{\partial \bar{Z}}{\partial \mu} \right)^2 \right] = \frac{\overline{n^2} - (\bar{n})^2}{k_0 T}. \quad (3)$$

На підставі (2) і (3) матимемо

$$\delta(n) = \sqrt{k_0 T \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}}. \quad (4)$$

Знайдемо тепер за допомогою (4) флуктуацію числа частинок класичного ідеального газу, хімічний потенціал якого визначається за формулою (6.52)

$$\mu = k_0 T \ln \frac{N (2\pi h)^3}{V (2\pi m k_0 T)^{3/2}},$$

де $N = \bar{n}$.

Тоді

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{N}{k_0 T},$$

отже,

$$\delta(N) = \sqrt{N}, \quad (5)$$

що збігається з (8.37).

8.2. Знайти флуктуацію числа частинок квантового ідеального газу.
 Розв'язання. Функції розподілу для ферміонів і бозонів мають вигляд

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} \pm 1},$$

тоді

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = \frac{1}{k_0 T} \frac{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} \pm 1 \right)^2} = \frac{1}{k_0 T} \bar{n} (1 \mp \bar{n}).$$

Застосовуючи формулу (4) задачі 8.1, знаходимо

$$\delta(n) = \sqrt{\bar{n}(1 \mp \bar{n})}.$$

Верхній знак у всіх формулах стосується ферміонів, нижній – бозонів.
 Перехід до класичної статистики відбувається за $\bar{n} \ll 1$, тоді

$$\delta(n) = \sqrt{\bar{n}},$$

що відповідає формулі (5) задачі 8.1.

8.3. Знайти флуктуацію енергії квантового лінійного гармонічного осцилятора.

Розв'язання. Згідно з (8.68)

$$\delta(E) = \sqrt{k_0 T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}}. \quad (1)$$

Середнє значення енергії осцилятора обчислимо за допомогою формули (5.40)

$$\bar{E} = k_0 T^2 \frac{1}{Z_0} \frac{\partial Z_0}{\partial T}, \quad (2)$$

де

$$Z_0 = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}}$$

– статистична сума для осцилятора.

Для зручності обчислень енергію осцилятора відлічуватимемо від енергії нульових коливань, тоді

$$E = n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Рівні енергії одновимірного осцилятора невироджені, тому $\Omega(E) = 1$ і

$$Z_0 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_0 T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0 T}}}. \quad (3)$$

За допомогою (2) і (3) знаходимо

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1}. \quad (4)$$

Після підстановки (4) в (1) дістанемо

$$\delta(E) = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1} \sqrt{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}}} = \sqrt{\hbar\omega + \bar{E}}.$$

8.4. Визначимо зумовлену флуктуаціями межу чутливості пружних терезів.

Розв'язання. Сучасні високочутливі вимірювальні прилади (терези, гальванометри тощо) в багатьох випадках здатні реєструвати вимірювані величини такого самого масштабу, як і їх флуктуації, зумовлені рухом молекул у самому приладі. Тому, якщо вимірювана величина F менша за флуктуацію $\delta(F)$, прилад реєструватиме не величину F , а її флуктуації (тепловий фон). Таким чином, тепловий рух, завдяки якому відбуваються флуктуації, обмежує чутливість приладу. Метод багаторазових вимірювань дещо підвищує чутливість, але суті справи не змінює: найменші значення величини F , які можуть вимірюватися, визначаються флуктуацією.

У випадку пружних терезів, незалежно від конструкції та навантаження, під дією теплового руху молекул пружини та флуктуації тиску навколишнього повітря, стрілка терезів хаотично коливатиметься навколо деякого положення рівноваги з середньоквадратичним відхиленням

$$\delta(x) = \sqrt{(\Delta x)^2}$$

Для зміни довжини пружини на Δx зовнішні сили повинні виконати роботу

$$\Delta A_{\text{зов}} = \frac{1}{2} \chi (\Delta x)^2,$$

де χ – жорсткість пружини, а система має виконати роботу

$$\Delta A = -\frac{1}{2} \chi (\Delta x)^2. \quad (1)$$

Підставивши (1) у формулу ймовірності флуктуації (8.10), знаходимо

$$w(x) = C e^{-\frac{\chi(\Delta x)^2}{2k_0T}}. \quad (2)$$

Ймовірність флуктуації має вигляд розподілу Гауса (8.51)

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} e^{-\frac{1(\Delta x)^2}{2(\Delta x)^2}}, \quad (3)$$

тому, порівнюючи (2) з (3), дістанемо

$$\delta(x) = \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{\frac{k_0T}{\chi}}.$$

Під дією вантажу масою m пружина видовжиться на

$$(\Delta x)_1 = \frac{mg}{\chi}.$$

Видовження $(\Delta x)_1$ має перевищувати $\delta(x)$, тому мінімальна вага, яку можна виміряти, повинна задовольняти умову

$$(mg)_{\min} > \chi \delta(x) = \sqrt{\chi k_0T}.$$

8.5. Знайти межу чутливості газового термометра з ідеальним газом.

Розв'язання. Чутливість газового термометра обмежується флуктуацією температури, яка, згідно з (8.49), дорівнює

$$\delta(T) = \sqrt{\frac{k_0T^2}{C_V}}.$$

У випадку ідеального газу $C_V = \frac{3}{2} Nk_0$, тоді

$$\delta(T) = T \sqrt{\frac{2}{3N}} = \frac{T}{\sqrt{N}}.$$

Отже, мінімальна вимірювана зміна температури

$$\Delta T = \frac{T}{\sqrt{N}}.$$

Об'єм газу в газовому термометрі є макроскопічною величиною. Нехай термометр містить 10^{-4} молів газу, тоді $N \sim 10^{20}$, отже,

$$\Delta T = 10^{-10} T.$$

Ця величина настільки мала, що реально вимірювані температури набагато більші за межу чутливості ΔT .

8.6. Знайти флуктуацію енергії рівноважного електромагнітного випромінювання для інтервалу частот $\Delta\omega$.

Розв'язання. Енергія рівноважного електромагнітного випромінювання в об'ємі V з частотами в інтервалі від ω до $\omega + \Delta\omega$ згідно з (7.62) дорівнює

$$\Delta E = \frac{\hbar\omega^3 V}{\pi^2 c^3} \frac{\Delta\omega}{e^{k_0 T} - 1}. \quad (1)$$

Флуктуацію енергії обчислимо за формулою (8.70)

$$\delta(\Delta E) = \sqrt{k_0 T^2 C_V} = \sqrt{k_0 T^2 \frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}}. \quad (2)$$

Після підстановки (1) у (2) знаходимо

$$\delta(\Delta E) = \left\{ \frac{\hbar^2 \omega^4 V e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} \Delta\omega}{\pi^2 c^3 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1 \right)^2} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Перетворимо вираз (3), записавши чисельник у вигляді

$$\hbar^2 \omega^4 V e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} \Delta\omega = \hbar^2 \omega^4 V \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1 \right) \Delta\omega + \hbar^2 \omega^4 V \Delta\omega.$$

Тоді замість (3) дістанемо

$$\delta(\Delta E) = \left\{ \hbar\omega\Delta E + \frac{\pi^2 c^3 (\Delta E)^2}{V\omega^2 \Delta\omega} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Співвідношення (4), вперше отримане А. Ейнштейном, має глибокий фізичний зміст.

Ураховуючи (1), неважко переконатися, що відношення другого доданка до першого в правій частині (4) дорівнює середньому числу фотонів у квантовому стані з частотою ω

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{k_0 T} - 1}.$$

У разі великих частот ($\hbar\omega \gg k_0 T$) $\bar{n} \ll 1$, тому в правій частині (4) можна записати лише перший доданок:

$$\delta(\Delta E) = \sqrt{\hbar\omega\Delta E}.$$

Це співвідношення відповідає результатам задачі 8.2 за $\bar{n} \ll 1$, тому перший доданок у правій частині (4) пов'язаний з корпускулярними властивостями випромінювання.

За малих частот ($\hbar\omega \ll k_0 T$) у правій частині (4) можна знехтувати першим доданком і записати

$$\delta(\Delta E) = \sqrt{\frac{\pi^2 c^3 (\Delta E)^2}{V \omega^2 \Delta \omega}}.$$

Такий самий результат матимемо за допомогою (2), для чого ΔE запишемо у вигляді формули Релея-Джинса

$$\Delta E = \frac{\omega^2 V \Delta \omega}{\pi^2 c^3} k_0 T.$$

Її можна вивести, якщо випромінювання розглядати як класичні електромагнітні хвилі. Отже, другий доданок у правій частині (4) пов'язаний з хвильовими властивостями випромінювання.

8.7. Визначити число Авогадро, якщо середньоквадратичне зменшення

броунівських частинок маси m та радіуса r за час t дорівнює $\Delta = \sqrt{(\Delta x)^2}$.

Розв'язання. Середньоквадратичне зменшення броунівської частинки за час t визначається за формулою (8.103)

$$\Delta = \sqrt{\frac{k_0 T}{3\pi\eta r}} t = \sqrt{\frac{RT}{3\pi\eta r N_A}} t,$$

з якої знаходимо

$$N_A = \frac{RT}{3\pi\eta r \Delta x^2}.$$

9.1. Нерівноважні системи. Методи кінетики

У попередніх розділах розглядалися рівноважні системи та процеси. У зв'язку з цим нагадаємо, що стан системи називається рівноважним, якщо макроскопічні параметри з часом не змінюються і мають однакові значення в усіх її частинах. Рівноважними процесами є нескінченно повільні процеси, коли в кожен момент часу система перебуває в рівноважному стані.

Реальні процеси не є нескінченно повільними, але їх можна наближено вважати рівноважними, якщо вони достатньо повільні і виконується умова (див. п. 1.4)

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} \ll \frac{\Delta a}{\tau}, \quad (9.1)$$

де a – макроскопічний параметр, який змінюється під час процесу; τ – час релаксації параметра a .

Особливість рівноважних систем полягає в тому, що, незважаючи на їх різноманітні фізичні властивості (гази, рідини, тверді тіла, випромінювання тощо), всі вони описуються розподілом Гіббса, отже, існує єдиний підхід до всіх рівноважних систем.

У цьому розділі розглянемо нерівноважні системи. В таких системах або не виконується критерій (9.1), або макропараметри з часом не змінюються, проте мають різні значення в різних частинах. В останньому випадку стани системи нерівноважні, але *стаціонарні*. В стаціонарних станах на систему діють зовнішні чинники (сили), які підтримують різницю значень макропараметрів. Ця різниця спричинює виникнення в системі потоків відповідних величин, тобто виникнення *явищ переносу*.

Якщо зовнішні чинники підтримують різницю температур, у системі виникає потік внутрішньої енергії (теплоти) від ділянки з вищою температурою до ділянки з нижчою температурою. Це явище називається *теплопровідністю* і описується феноменологічним законом Фур'є

$$\vec{j}_Q = -\chi \nabla T, \quad (9.2)$$

де \vec{j}_Q – вектор густини потоку теплоти, який чисельно дорівнює кількості теплоти, що переноситься за одиницю часу через одиницю площі поверхні, перпендикулярної до напрямку потоку теплоти; χ – коефіцієнт теплопровідності; ∇T – градієнт температури.

За наявності в системі градієнта густини компонента виникає потік маси цього компонента, який називається *дифузиею*. Явище дифузії описує феноменологічний закон Фіка

$$\vec{j}_M = -D\nabla\rho_M, \quad (9.3)$$

де \vec{j}_M – вектор густини потоку маси; D – коефіцієнт дифузії; $\nabla\rho_M$ – градієнт густини маси компонента.

Якщо в провіднику існує градієнт потенціалу, тобто електричне поле $\vec{E} = -\nabla\phi$, виникає потік електричного заряду (електричний струм), який описує закон Ома

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} = -\sigma\nabla\phi, \quad (9.4)$$

де \vec{j} – вектор густини електричного струму; σ – коефіцієнт електропровідності (питома електропровідність).

До явищ переносу належить також внутрішнє тертя в газах і рідинах, пов'язане з переносом імпульсу, закон якого встановив Ньютон:

$$f = -\eta \frac{dv}{dz}, \quad (9.5)$$

де η – коефіцієнт внутрішнього тертя (в'язкість); dv/dz – величина градієнта швидкості; f – величина сили, яка діє на одиницю площі.

Розділ теоретичної фізики, в якому вивчаються нерівноважні системи, називається *фізичною кінетикою*. Її зазвичай виокремлюють із статистичної фізики, яка займається рівноважними системами.

У фізичній кінетиці немає єдиного підходу до різних нерівноважних систем. Ця обставина пов'язана з різноманітністю зовнішніх чинників і спричинює значні ускладнення. Водночас фізична кінетика дає змогу визначити деякі загальні закономірності поведінки нерівноважних систем, зміни їх станів.

У фізичній кінетиці є два основні підходи – *феноменологічний*, або *макроскопічний*, і *мікроскопічний*, або *кінетичний*.

Перший з них передбачає, що стан системи характеризується макроскопічними параметрами, а завдання полягає у встановленні зв'язків між ними без застосування в явному вигляді атомно-молекулярних уявлень. Однак при цьому використовується поняття про ймовірність зміни макропараметрів, у зв'язку з чим такий підхід називають також *квазімакроскопічним*.

За кінетичного підходу використовується функція розподілу, яка є узагальненням функції розподілу статистичної фізики. Проте в кінетиці функція розподілу в загальному випадку залежить від координат, імпульсів та часу, тоді як рівноважні функції розподілу статистичної фізики від часу не залежать, а від координат залежать лише за наявності зовнішніх полів (розподіл Максвелла–Больцмана).

Основне завдання кінетики полягає у знаходженні *кінетичного рівняння*, яке визначає зміну функції розподілу в просторі та часі. Знання функції розподілу дає можливість обчислювати макроскопічні величини, визначати зв'язки між ними та закономірності їх зміни.

Мікроскопічний (кінетичний) метод докладніший порівняно з макроскопічним. Він дає змогу, зокрема, розрахувати коефіцієнти теплопровідності, дифузії, електропровідності тощо. Проте знаходження функції розподілу для нерівноважної системи є значно складнішим завданням, ніж визначення функції розподілу рівноважної системи. Навіть кінетичне рівняння можна скласти лише в окремих випадках з використанням певних наближень.

9.2. Рівняння Смолуховського

Під час застосування до нерівноважних систем макроскопічного методу важливе значення мають часи релаксації макроскопічних параметрів. Нагадаємо, що часом релаксації τ параметра a називається час, протягом якого в замкненій системі відхилення Δa цього параметра від рівноважного значення зменшується в $e \approx 2,72$ рази. У п. 1.4 зазначалося, що часи релаксації різних величин і в різних системах відрізняються дуже істотно. Розглянемо у зв'язку з цим такий приклад.

Припустимо, що у вакуумну камеру миттєво впускають гази йонів та електронів. Утворена система спочатку буде нерівноважною, оскільки в різних точках густини йонів і електронів будуть різними. Гази йонів та електронів будуть нерівноважними кожний окремо і між собою. Крім того, розпочнеться процес рекомбінації йонів та електронів у нейтральні молекули. Релаксаційні процеси відбуватимуться в такій послідовності.

Спочатку гази змішуватимуться і рівномірно заповнять камеру. Потім установляться рівноважні стани окремо в системі йонів (час релаксації τ_1) і окремо в системі електронів (час релаксації τ_2), тому що ефективний обмін імпульсами можливий лише під час зіткнень частинок з однаковою масою. Після цього встановиться рівноважний стан у йонно-електронній системі (час релаксації τ_3) і, нарешті, відбудеться відновлення електронейтральності молекул (час релаксації τ_4).

Різні часи релаксації означають, що під час встановлення рівноважного стану в системі можуть відбуватись як швидкі (з малими значеннями τ), так і повільні (з великими значеннями τ) процеси.

Нехай в нерівноважній системі в момент часу $t = 0$ розпочинаються два процеси релаксації – швидкий процес з часом релаксації τ_1 і повільний з часом релаксації $\tau_2 \gg \tau_1$. Тоді в момент часу $\tau_1 \ll t \leq \tau_2$ швидкий процес уже закінчиться, а повільний ще відбуватиметься. Такий стан системи називається станом *часткової рівноваги*. В стані часткової рівноваги систему можна схарактеризувати макроскопічними параметрами, які повільно змінюються.

Припустимо, що в деякій системі, що перебуває в стані часткової рівноваги, відбувається повільний процес, під час якого змінюється макроскопічний параметр λ . Ймовірність того, що в момент часу t він має значення в межах від λ_0 до $\lambda_0 + d\lambda_0$, позначимо як $\rho(\lambda_0, t)d\lambda_0$, де $\rho(\lambda_0, t)$ – густина ймовірності.

З часом випадкові процеси спричинять зміни значення λ_0 . Нехай $g(\lambda_0, \lambda - \lambda_0, \Delta t)$ – ймовірність того, що за наступний інтервал часу Δt ($\tau_1 \ll \Delta t \leq \tau_2$) значення λ_0 заміниться значенням λ . Тоді, згідно з теоремою про добуток ймовірностей (див. дод. П), ймовірність того, що в момент часу $t + \Delta t$ система виявиться в стані з параметром λ в межах від λ до $\lambda + d\lambda$, запишеться у вигляді:

$$\rho(\lambda, t + \Delta t)d\lambda = \rho(\lambda_0, t)g(\lambda_0, \lambda - \lambda_0, \Delta t)d\lambda_0 d\lambda. \quad (9.6)$$

Враховуючи, нарешті, що перехід $\lambda_0 \rightarrow \lambda$ може здійснюватися з різних значень λ_0 , для функції $\rho(\lambda, t + \Delta t)$ матимемо рівняння

$$\rho(\lambda, t + \Delta t) = \int \rho(\lambda_0, t)g(\lambda_0, \lambda - \lambda_0, \Delta t)d\lambda_0, \quad (9.7)$$

яке має назву *рівняння Смолуховського*.

9.3. Рівняння Фоккера–Планка

Інтегральне рівняння Смолуховського (9.7) можна перетворити на лінійне диференціальне рівняння. З цією метою введемо нову змінну $\xi = \lambda - \lambda_0$, тоді замість (9.7) дістанемо рівняння

$$\rho(\lambda, t + \Delta t) = \int \rho(\lambda - \xi, t)g(\lambda - \xi, \xi, \Delta t)d\xi. \quad (9.8)$$

Вважаючи Δt малою величиною, можна записати

$$\rho(\lambda, t + \Delta t) = \rho(\lambda, t) + \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \Delta t. \quad (9.9)$$

Крім того, за умови, що зі зростанням ξ ймовірність $g(\lambda - \xi, \xi, \Delta t)$ швидко зменшується, тобто коли вона істотна лише за малих значень ξ , підінтегральний вираз у (9.8) можна розвинути в ряд за степенями ξ , обмежившись трьома доданками:

$$\begin{aligned} \rho(\lambda - \xi, t)g(\lambda - \xi, \xi, \Delta t) &= \rho(\lambda, t)g(\lambda, \xi, \Delta t) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial \lambda} [\rho(\lambda, t)g(\lambda, \xi, \Delta t)](-\xi) + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} [\rho(\lambda, t)g(\lambda, \xi, \Delta t)](-\xi)^2. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Після підстановки (9.9) і (9.10) в (9.8) отримаємо

$$\begin{aligned} \rho(\lambda, t) + \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \Delta t &= \rho(\lambda, t) \int g(\lambda, \xi, \Delta t) d\xi - \\ &- \frac{\partial}{\partial \lambda} [\rho(\lambda, t)] \int \xi g(\lambda, \xi, \Delta t) d\xi + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} [\rho(\lambda, t)] \int \xi^2 g(\lambda, \xi, \Delta t) d\xi. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Оскільки $g(\lambda, \xi, \Delta t)$ – ймовірність, матимемо

$$\int g(\lambda, \xi, \Delta t) d\xi = 1,$$

тому замість (9.11) дістанемо рівняння

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\rho(\lambda, t) \frac{I_1}{\Delta t} \right] + \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \left[\rho(\lambda, t) \frac{I_2}{2\Delta t} \right], \quad (9.12)$$

в якому

$$I_1 = \int \xi g(\lambda, \xi, \Delta t) d\xi; \quad (9.13)$$

$$I_2 = \int \xi^2 g(\lambda, \xi, \Delta t) d\xi. \quad (9.14)$$

Увівши позначення

$$j = \rho(\lambda, t) \frac{I_1}{\Delta t} - \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\rho(\lambda, t) \frac{I_2}{2\Delta t} \right], \quad (9.15)$$

рівняння (9.12) можна записати у вигляді

$$\frac{\partial \rho(\lambda, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial \lambda}. \quad (9.16)$$

Рівняння (9.16), або (9.12), називається *рівнянням Фоккера-Планка*. Воно визначає залежність густини ймовірності $\rho(\lambda, t)$ значень параметра λ від часу у випадку повільних процесів. Його можна розглядати як рівняння неперервності, а величину j – як потік ймовірності.

9.4. Броунівський рух і дифузія

Рівняння Фоккера–Планка застосовне до систем у стані часткової рівноваги у випадку повільних процесів. Прикладом такої системи є броунівська частинка. У цьому разі швидким процесом є флуктуаційні поштовхи з частотою порядку 10^{12} с^{-1} , а повільним – повільна зміна координати x (див. п. 8.6).

Вважаючи, що $\lambda = x$, $\xi = \lambda - \lambda_0 = \Delta x$, на підставі (9.13) та (9.14) матимемо

$$\frac{I_1}{\Delta t} = \frac{\overline{\Delta x}}{\Delta t} = \bar{v}; \quad (9.17)$$

$$I_2 = (\overline{(\Delta x)^2}), \quad (9.18)$$

то рівняння (9.12) набуде вигляду

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho(x, t) \bar{v} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho(x, t) \frac{(\overline{(\Delta x)^2})}{2\Delta t} \right] \right\}. \quad (9.19)$$

Визначимо зміст доданків у фігурних дужках правої частини рівняння.

Якщо на броунівські частинки не діє зовнішнє поле, тоді

$$g(x, \Delta x, \Delta t) = g(x, -\Delta x, \Delta t)$$

і внаслідок непарності підінтегральної функції

$$\bar{v} = \frac{1}{\Delta t} \int \Delta x g(x, \Delta x, \Delta t) d(\Delta x) = 0. \quad (9.20)$$

У цьому разі рівняння (9.19) запишемо так:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{(\overline{(\Delta x)^2})}{2\Delta t} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (9.21)$$

Коефіцієнт

$$D = \frac{(\overline{(\Delta x)^2})}{2\Delta t} \quad (9.22)$$

має зміст коефіцієнта дифузії. Справді, на підставі (9.15) і (9.17) – (9.20) матимемо

$$j = -\frac{(\overline{(\Delta x)^2})}{2\Delta t} \frac{\partial \rho}{\partial x} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}. \quad (9.23)$$

Помноживши праву і ліву частини (9.23) на середню густину маси броунівських частинок $m\bar{n}_0$, де m – маса броунівської час-

тинки, \bar{n}_0 — середнє число броунівських частинок в одиниці об'єму, дістанемо закон Фіка

$$j_m = -D \frac{\partial \rho_m}{\partial x}.$$

Отримані результати свідчать, що броунівський рух можна розглядати як явище дифузії. Якщо спочатку броунівські частинки були зосереджені в малому об'ємі, то з часом вони поширяться на весь об'єм рідини.

Для частинок сферичної форми радіуса r (див. п. 8.6)

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{k_0 T \Delta t}{3\pi\eta r},$$

де η — в'язкість рідини, тому

$$D = \frac{k_0 T}{6\pi\eta r}. \quad (9.24)$$

Перейдемо до розгляду випадку, коли на броунівські частинки діє зовнішнє поле. В цьому разі ймовірності зміщення частинки вздовж поля і проти поля будуть різними, тобто $g(x, \Delta x, \Delta t) \neq g(x, -\Delta x, \Delta t)$, унаслідок чого $\bar{v} \neq 0$.

Якщо потенціальна енергія частинки в зовнішньому полі дорівнює U , а сила, з якою поле діє на частинку,

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x},$$

то

$$\bar{v} = bF = -b \frac{\partial U}{\partial x}, \quad (9.25)$$

де b — рухливість частинки.

Для частинки сферичної форми $F = 6\pi\eta r \bar{v}$ (див. п. 8.6), тому

$$b = \frac{1}{6\pi\eta r}. \quad (9.26)$$

Підставивши (9.25) у (9.19) з урахуванням (9.22), дістанемо рівняння

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho b \frac{\partial U}{\partial x} + D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right), \quad (9.27)$$

з якого випливає, що потік ймовірності

$$j = -\rho b \frac{\partial U}{\partial x} - D \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (9.28)$$

складається з дифузійного потоку і потоку, зумовленого дією зовнішнього поля.

Припустимо, що обидва потоки взаємно скомпенсовані, тоді $j = 0$ і з (9.28) випливає рівняння

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{b}{D} dU,$$

розв'язок якого має вигляд

$$\rho = Ce^{-\frac{b}{D}U}, \quad (9.29)$$

де C – константа інтегрування.

З іншого боку, за $j = 0$ залежність ймовірності ρ від зовнішнього поля має визначатися розподілом Больцмана (див. п. 6.3)

$$\rho = Ce^{-\frac{U}{k_0T}}. \quad (9.30)$$

З (9.29) і (9.30) випливає, що

$$\frac{b}{D} = \frac{1}{k_0T} = \frac{2b\Delta t}{(\Delta x)^2},$$

отже,

$$\overline{(\Delta x)^2} = 2bk_0T\Delta t. \quad (9.31)$$

Таким чином, для броунівських частинок сферичної форми, згідно з (9.26), отримуємо формулу Ейнштейна–Смолуховського

$$\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} = \sqrt{\frac{k_0T}{3\pi\eta r}} \Delta t. \quad (9.32)$$

9.5. Рівняння кінетичного балансу.

Принцип детальної рівноваги

Перш ніж перейти до обговорення мікроскопічного (кінетичного) методу вивчення нерівноважних систем, ознайомимося з важливим фізичним законом, який називається *принципом детальної рівноваги*.

Розглянемо спочатку замкнену систему з N однакових взаємодіючих частинок. Стани частинок позначатимемо індексом i . У випадку класичних частинок $i \equiv (\vec{r}, \vec{p})$, а для квантових частинок індекс i еквівалентний сукупності квантових чисел частинки.

Внаслідок взаємодії частинки з часом змінюють свій стан. Якщо число частинок в i -му стані позначити як N_i , а ймовірність переходу частинки $i \rightarrow k$ за одиницю часу як ω_{ik} , то зміну

(зменшення) числа частинок в i -му стані за одиницю часу, спричинену переходами у довільний k -й стан, слід записати як

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_1 = -\sum_k' w_{ik} N_i, \quad (9.33)$$

де штрих біля знака суми означає відсутність доданка з індексом $k = i$.

Водночас у системі відбуватимуться зворотні переходи в i -й стан з інших станів. Якщо ймовірність переходу з довільного k -го стану в i -й стан позначити як w_{ki} , а число частинок у стані k як N_k , то збільшення числа частинок N_i за одиницю часу дорівнюватиме

$$\left(\frac{dN_i}{dt}\right)_2 = \sum_k' w_{ki} N_k. \quad (9.34)$$

Отже, баланс частинок у стані i має вигляд

$$\frac{dN_i}{dt} = \left(\frac{dN_i}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dN_i}{dt}\right)_2 = \sum_k' (w_{ki} N_k - w_{ik} N_i), \quad (9.35)$$

у зв'язку з чим рівняння (9.35) має назву *рівняння кінетичного балансу*.

Проаналізуємо ймовірність w_{ik} і w_{ki} . Вони стосуються ймовірностей мікропроцесів, тобто переходів мікрочастинок з одного стану в інший. Якщо ймовірність w_{ik} вважати ймовірністю прямого переходу, або прямого процесу $i \rightarrow k$, тоді w_{ki} буде ймовірністю зворотного переходу (процесу) $k \rightarrow i$. Таким чином, початковий стан зворотного переходу є кінцевим станом прямого переходу, а кінцевий стан зворотного процесу є початковим станом прямого.

З іншого боку, заміна в процесі початкового стану кінцевим, а кінцевого початковим еквівалентна зміні напрямку плину часу, тобто інверсії часу $t \rightarrow -t$.

Закони зміни мікростанів частинок є законами або класичної, або квантової механіки. В класичній механіці зміна мікростану визначається другим законом Ньютона

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \vec{F}. \quad (9.36)$$

Якщо система замкнена, рівняння (9.36) інваріантне щодо зміни t на $-t$, оскільки друга похідна за часом при цьому не змінюється, а сила \vec{F} не містить часу. Зворотні процеси відбуваються так само, як і прямі, отже, $w_{ik} = w_{ki}$.

У разі коли частинки мають квантові властивості, зміна їх стану визначається часовим рівнянням Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (9.37)$$

Якщо частинки не мають спіну, гамільтоніан \hat{H} дійсний, тоді для $t \rightarrow -t$ рівняння (9.37) набирає вигляду

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \hat{H} \psi^*, \quad (9.38)$$

оскільки в разі інверсії часу хвильова функція стає комплексно спряженою (див. задачу 9.2). Проте комплексно спряжена хвильова функція ψ^* описує той самий стан, що і хвильова функція ψ . Однак під час заміни t на $-t$ початковий і кінцевий стани міняються місцями, тому ймовірності w_{ik} і w_{ki} мають бути однаковими (див. задачу 9.3):

$$w_{ik} = w_{ki}. \quad (9.39)$$

Твердження про рівність ймовірностей прямого і зворотного мікропроцесів називається *принципом детальної рівноваги*.

У випадку коли мікрочастинки мають спін, принцип детальної рівноваги залишається справедливим для ймовірностей, усереднених за спінами початкового і кінцевого станів.

З урахуванням принципу детальної рівноваги рівняння кінетичного балансу (9.35) набере вигляду

$$\frac{dN_i}{dt} = -\sum_k' w_{ik} (N_i - N_k). \quad (9.40)$$

Неважко зрозуміти, що принцип детальної рівноваги застосовний лише у разі частинок газу сферичної форми.

9.6. Виведення формули Планка

Застосуємо принцип детальної рівноваги для виведення формули Планка, яка визначає спектральну густину рівноважного випромінювання (див. п. 7.7).

Розглянемо систему атомів, яка перебуває в рівновазі з електромагнітним випромінюванням. Для спрощення розрахунків вважатимемо, що атоми можуть перебувати у двох невідроджених станах з енергіями ϵ_1 і ϵ_2 ($\epsilon_1 < \epsilon_2$).

Під час переходів $1 \rightarrow 2$ атом поглинає фотон з енергією $\hbar\omega = \epsilon_2 - \epsilon_1$, а під час переходів $2 \rightarrow 1$ випромінює фотон $\hbar\omega$.

Перехід $1 \rightarrow 2$ може бути лише вимушеним (індукованим), спричиненим дією випромінювання частоти ω . Ймовірність такого переходу за одиницю часу пропорційна спектральній густині випромінювання $\rho(\omega)$:

$$w_{12} = B_{12}\rho(\omega), \quad (9.41)$$

де B_{12} – коефіцієнт пропорційності, який називається другим коефіцієнтом Ейнштейна.

Зменшення за одиницю часу числа атомів N_1 в стані 1 дорівнює

$$-\frac{dN_1}{dt} = w_{12}N_1 = B_{12}\rho(\omega)N_1. \quad (9.42)$$

Перехід $2 \rightarrow 1$ може бути спонтанним, з імовірністю переходу за одиницю часу A_{21} , яка називається першим коефіцієнтом Ейнштейна, і вимушеним, з імовірністю $B_{21}\rho(\omega)$.

Тоді повна ймовірність переходу $2 \rightarrow 1$ за одиницю часу дорівнюватиме $w_{21} = A_{21} + B_{21}\rho(\omega)$, а зменшення числа атомів N_2 за одиницю часу визначатиметься за формулою

$$-\frac{dN_2}{dt} = A_{21}N_2 + B_{21}\rho(\omega)N_2. \quad (9.43)$$

У рівноважному стані

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt},$$

тобто

$$B_{12}\rho(\omega)N_1 = A_{21}N_2 + B_{21}\rho(\omega)N_2. \quad (9.44)$$

На підставі принципу детальної рівноваги можна записати $B_{21} = B_{12}$, тоді з (9.44) випливає співвідношення

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{A_{21} + B_{12}\rho(\omega)}.$$

З іншого боку, в рівноважному стані, згідно з розподілом Больцмана, має справджуватися співвідношення

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{k_0 T}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0 T}}, \quad (9.45)$$

тому

$$\frac{B_{12}\rho(\omega)}{A_{21} + B_{12}\rho(\omega)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0 T}}. \quad (9.46)$$

З формули (9.46) дістанемо

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} - 1}. \quad (9.47)$$

Відношення A_{21}/B_{12} знайдемо, використовуючи ту обставину, що за малих частот ω , за умови $\hbar\omega \ll k_0T$, справджується формула Релея–Джинса

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_0T. \quad (9.48)$$

Однак за $\hbar\omega \ll k_0T$ можна записати

$$e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_0T}, \quad (9.49)$$

тоді, підставивши (9.49) у (9.47), отримаємо

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \frac{k_0T}{\hbar\omega}. \quad (9.50)$$

Порівнюючи (9.48) і (9.50), дійдемо висновку, що

$$\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}. \quad (9.51)$$

Після підстановки (9.51) у (9.47) матимемо формулу Планка

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} - 1}. \quad (9.52)$$

Подане виведення формули Планка було запропоноване А. Ейнштейном.

9.7. Кінетичне рівняння Больцмана

У п. 9.1 зазначалось, що за мікроскопічного (кінетичного) підходу до вивчення нерівноважних систем першочерговим завданням є визначення вигляду кінетичного рівняння для нерівноважної функції розподілу. Однак універсального кінетичного рівняння не існує, його можна знайти лише для деяких систем за певних припущень. До таких систем належить ідеальний газ, тому встановимо вигляд кінетичного рівняння для класичного ідеального газу, вважаючи його розрідженим.

Оскільки газ класичний, користуватимемося фазовим простором однієї молекули, тобто γ -простором (див. п. 4.2). Це шести-

вимірний простір, координатами якого є проєкції радіуса-вектора молекули x, y, z та проєкції імпульсу p_x, p_y, p_z . Кожна молекула газу, маючи певні значення радіуса-вектора \vec{r} та імпульсу \vec{p} , зображається в γ -просторі точкою, а весь газ, який складається з N молекул, – сукупністю N точок. Густина їх розподілу в γ -просторі

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{dN}{d\gamma_0}, \quad (9.53)$$

де $d\gamma_0 = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d^3 r d^3 p$, називається *функцією розподілу*.

Газ вважається розрідженим, якщо виконується умова $\lambda \gg r_0$, де λ – середня довжина вільного пробігу молекули; r_0 – радіус дії сил міжмолекулярної взаємодії. Взявши до уваги, що $\lambda = (nr_0)^{-1}$, де n – концентрація молекул, дістанемо умову розрідженості газу у вигляді $n \ll r_0^{-3}$. Оскільки $r_0 \sim (10^{-9} - 10^{-10})$ м, матимемо $n \ll (10^{27} - 10^{30}) \text{ м}^{-3}$. Звичайні гази задовольняють цей критерій, тому що за нормальних умов $n = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, отже, їх можна вважати розрідженими.

Якщо газ розріджений, молекули взаємодіють практично лише під час зіткнень, коли відстань між ними $r < r_0$. В цей час змінюються імпульси \vec{p} молекул.

Згідно з (9.53) число молекул (точніше – зображувальних їх точок) в об'ємі $d\gamma_0$ дорівнює

$$dN = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\gamma_0. \quad (9.54)$$

Зіткнення молекул спричинює зміну цього числа. Швидкість такої зміни дорівнює

$$\frac{d(dN)}{dt} = \frac{df}{dt} d\gamma_0. \quad (9.55)$$

Ураховуючи, що

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \frac{d\vec{p}}{dt}, \quad (9.56)$$

отримаємо

$$\frac{d(dN)}{dt} = \left\{ \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \frac{d\vec{p}}{dt} \right\} d\gamma_0. \quad (9.57)$$

Зміна числа молекул dN в об'ємі $d\gamma_0$ відбувається в результаті їх зіткнень, які вважатимемо пружними. Позначимо як $ad\gamma_0$

число молекул, які залишають об'єм $d\gamma_0$ за одиницю часу, і як $bd\gamma_0$ – число молекул, що потрапляють в об'єм $d\gamma_0$ за одиницю часу. В цьому разі

$$\frac{d(dN)}{dt} = (b-a)d\gamma_0 \quad (9.58)$$

і замість (9.57) матимемо рівняння

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \frac{d\bar{p}}{dt} = I, \quad (9.59)$$

в якому

$$I = b - a \quad (9.60)$$

– величина, яка визначає баланс молекул в одиниці об'єму γ -простору і називається *інтегралом зіткнень*. Розглянемо його докладніше.

Нехай \bar{p} – це імпульс молекули, яка міститься в одиниці об'єму γ -простору. В результаті зіткнення з молекулою, яка має імпульс \bar{p}_1 , їхні імпульси стануть відповідно \bar{p}' і \bar{p}'_1 , причому виконується закон збереження імпульсу

$$\bar{p} + \bar{p}_1 = \bar{p}' + \bar{p}'_1. \quad (9.61)$$

Внаслідок зміни імпульсу \bar{p} молекула залишає одиничний об'єм γ -простору.

Число зіткнень за одиницю часу має бути пропорційним числу молекул в одиниці об'єму γ -простору з імпульсом \bar{p} , яке, згідно з (9.53), дорівнює $f(\bar{p})$, а також числу молекул з імпульсом \bar{p}_1 ($f(\bar{p}_1)$), тобто має бути пропорційним добутку $f(\bar{p})f(\bar{p}_1)$. Позначивши як $\mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1)$ імовірність зіткнення за одиницю часу молекул за схемою (9.61) і враховуючи, що імпульси $\bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1$ можуть бути різними, знаходимо

$$a = \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) f(\bar{p}) f(\bar{p}_1) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1. \quad (9.62)$$

Водночас у газі відбуваються зіткнення молекул за зворотною схемою $\bar{p}' + \bar{p}'_1 = \bar{p} + \bar{p}_1$, в результаті яких молекули повертаються у виділений одиничний об'єм. Імовірність таких зіткнень за одиницю часу запишемо як $\mathcal{P}(\bar{p}', \bar{p}'_1; \bar{p}, \bar{p}_1)$, тоді неважко зрозуміти, що

$$b = \int \mathcal{P}(\bar{p}', \bar{p}'_1; \bar{p}, \bar{p}_1) f(\bar{p}') f(\bar{p}'_1) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1. \quad (9.63)$$

Відповідно до принципу детальної рівноваги можна записати

$$\mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) = \mathcal{P}(\bar{p}', \bar{p}'_1; \bar{p}, \bar{p}_1), \quad (9.64)$$

тому інтеграл зіткнень (9.60) набере вигляду

$$I = b - a = \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (f(\bar{p}') f(\bar{p}'_1) - f(\bar{p}) f(\bar{p}_1)) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1. \quad (9.65)$$

Підставивши (9.65) у (9.59) і взявши до уваги, що

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \bar{v} = \frac{\bar{p}}{m}, \quad \frac{d\bar{p}}{dt} = \bar{F},$$

дістанемо рівняння для функції розподілу

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\bar{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} + \bar{F} \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} = \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (f(\bar{p}') f(\bar{p}'_1) - f(\bar{p}) f(\bar{p}_1)) d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1, \quad (9.66)$$

яке називається *кінетичним рівнянням Больцмана*.

Рівняння (9.66) є складним нелінійним інтегро-диференціальним рівнянням, наближені розв'язки якого можна знайти лише в окремих випадках. Насамперед переконаємося, що у разі рівноважного газу його розв'язком буде функція розподілу Максвелла.

Якщо газ рівноважний, функція розподілу, що її позначимо як f_0 , не залежить від часу та координат, а за відсутності зовнішнього поля $\bar{F} = 0$. Тоді з (9.66) випливає рівняння

$$f_0(\bar{p}) f_0(\bar{p}_1) = f_0(\bar{p}') f_0(\bar{p}'_1). \quad (9.67)$$

Крім того, за таких умов усі напрямки імпульсів рівноймовірні, тому функції f_0 повинні залежати лише від модулів імпульсів, тобто від квадратів імпульсів. Отже, замість (9.67) слід записати

$$f_0(p^2) f_0(p_1^2) = f_0(p'^2) f_0(p_1'^2). \quad (9.68)$$

Для пружних зіткнень молекул закон збереження енергії має вигляд

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m} = \frac{p'^2}{2m} + \frac{p_1'^2}{2m},$$

тобто

$$p^2 + p_1^2 = p'^2 + p_1'^2. \quad (9.69)$$

Неважко переконатися, що з урахуванням (9.69) рівняння (9.68) задовольняється функціями розподілу Максвелла

$$f_0(p^2) = \frac{1}{(2\pi m k_0 T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m k_0 T}}. \quad (9.70)$$

Значні труднощі під час розв'язання кінетичного рівняння Больцмана зумовлені інтегралом у правій частині (9.66) у зв'язку з необхідністю знати вигляд функції $\mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1)$. Ці труднощі частково зменшуються в разі використання *наближення часу релаксації*.

Можна довести, що за невеликих відхилень системи від рівноважного стану інтеграл зіткнень можна замінити виразом $-(f - f_0)/\tau$, в якому f_0 – рівноважна функція розподілу, τ – час релаксації. Доведення цього досить обтяжливе і ми його не подаємо.

У наближенні часу релаксації кінетичне рівняння Больцмана має вигляд

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{p} \frac{\partial f}{m \partial \bar{r}} + \bar{F} \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (9.71)$$

Наближення часу релаксації використане в наступному параграфі.

9.8. Кінетичне рівняння для електронів у кристалі. Тензор електропровідності

Визначимо тепер вигляд кінетичного рівняння для електронів провідності в кристалі, враховуючи їх квантові властивості та зміну станів під час зіткнень з позитивними йонами кристалічної ґратки, точніше – під час розсіяння на теплових коливаннях кристала.

Функцію розподілу розглядатимемо як функцію хвильового вектора \bar{k} , тобто $f = f(\bar{k}, \bar{r}, t)$. Вона визначає середнє число електронів у стані \bar{k} або ймовірність того, що електрон перебуває в стані \bar{k} . Електрони є ферміонами, отже $0 \leq f \leq 1$. У рівноважному стані відповідно до розподілу Фермі-Дірака (див. п. 7.1)

$$f = f_0(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_0 T}} + 1}, \quad (9.72)$$

де ϵ – енергія; $\mu = \mu(T)$ – хімічний потенціал (7.6).

Позначимо як $\mathcal{P}(\bar{k}, \bar{k}')$ ймовірність переходу електрона за одиницю часу зі стану \bar{k} в стан \bar{k}' в результаті зіткнення з йонами. Тоді, враховуючи, що перехід $\bar{k} \rightarrow \bar{k}'$ дозволений, якщо стан \bar{k}' вільний, а ймовірність цього дорівнює $1 - f(\bar{k}')$, зменшення за одиницю часу числа електронів у стані \bar{k} визначимо за формулою

$$a = \sum_{\bar{k}'} \mathcal{P}(\bar{k}, \bar{k}') f(\bar{k}) [1 - f(\bar{k}')]. \quad (9.73)$$

Аналогічно зростання числа \bar{k} електронів за одиницю часу в результаті зворотних процесів знайдемо у вигляді

$$b = \sum_{\bar{k}'} \varphi(\bar{k}', \bar{k}) f(\bar{k}') [1 - f(\bar{k})]. \quad (9.74)$$

У підсумку, з урахуванням принципу детальної рівноваги, інтеграл зіткнень набере вигляду

$$I = b - a = \sum_{\bar{k}'} \varphi(\bar{k}, \bar{k}') [f(\bar{k}') - f(\bar{k})], \quad (9.75)$$

а кінетичне рівняння (9.59) запишемо як

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} + \frac{1}{\hbar} \bar{F} \frac{\partial f}{\partial \bar{k}} = \sum_{\bar{k}'} \varphi(\bar{k}, \bar{k}') [f(\bar{k}') - f(\bar{k})]. \quad (9.76)$$

Тут враховано, що $\bar{p} = \hbar \bar{k}$, отже, $\partial f / \partial \bar{p} = \frac{1}{\hbar} \partial f / \partial \bar{k}$.

У наближенні часу релаксації рівняння (9.76) має вигляд

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} + \frac{1}{\hbar} \bar{F} \frac{\partial f}{\partial \bar{k}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\bar{k})}. \quad (9.77)$$

У разі наявності в кристалі електричного поля з напруженістю $\bar{\epsilon}$ сила \bar{F} дорівнює $-e\bar{\epsilon}$ і рівняння (9.77) слід записати так:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} - \frac{e}{\hbar} \bar{\epsilon} \frac{\partial f}{\partial \bar{k}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\bar{k})}. \quad (9.78)$$

Якщо відхилення $f_1 = f - f_0$ функції розподілу від рівноважного значення невелике, його можна вважати пропорційним напруженості $\bar{\epsilon}$. Тоді в лівій частині рівняння (9.78) функцію розподілу $f(\bar{k})$ можна замінити на рівноважну функцію розподілу (9.72), яка від часу і від координат не залежить. У підсумку дістанемо рівняння

$$\frac{e}{\hbar} \bar{\epsilon} \frac{\partial f_0}{\partial \bar{k}} = -\frac{f_1(\bar{k})}{\tau(\bar{k})}, \quad (9.79)$$

з якого знаходимо

$$f_1(\bar{k}) = \frac{e}{\hbar} \bar{\epsilon} \frac{\partial f_0}{\partial \bar{k}} \tau(\bar{k}). \quad (9.80)$$

Враховуючи, що

$$\frac{\partial f_0}{\partial \bar{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \bar{k}},$$

а швидкість \bar{v} електрона в кристалі обчислюється за формулою

$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \bar{k}}, \quad (9.81)$$

замість (9.80) отримаємо

$$f_1(\bar{k}) = e\tau(\bar{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \bar{v} \bar{\epsilon}. \quad (9.82)$$

Вектор густини електричного струму, зумовлений електронами з щільністю $n(\vec{k}) = f(\vec{k})$, дорівнює $\vec{j}(\vec{k}) = -en(\vec{k})\vec{v}$, тому повна густина струму дорівнюватиме

$$\vec{j}(\vec{k}) = -e \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \vec{v} = -e \sum_{\vec{k}} f_1(\vec{k}) \vec{v}. \quad (9.83)$$

Тут враховано, що $f = f_0 + f_1$ і в рівноважному стані з функцією розподілу f_0 струм відсутній.

У рівнянні (9.83) перейдемо від підсумовування до інтегрування. Враховуючи, що густина квантових станів електрона (див. п. 4.3) дорівнює

$$\frac{dg}{dV} = \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} (2l_s + 1) = \frac{dk_x dk_y dk_z}{4\pi^3} = \frac{d^3k}{4\pi^3}, \quad (9.84)$$

знаходимо

$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} f_1(\vec{k}) d^3k = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \vec{v}(\vec{v}\vec{\epsilon}) d^3k. \quad (9.85)$$

У прямокутній декартовій системі координат

$$\vec{v}\vec{\epsilon} = \sum_{l=1}^3 v_l \epsilon_l,$$

тому проекції вектора густини електричного струму j_i можна записати у вигляді

$$j_i = \sum_{l=1}^3 \sigma_{il} \epsilon_l, \quad (9.86)$$

де

$$\sigma_{il} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} v_i v_l d^3k \quad (9.87)$$

— тензор електропровідності.

9.9. Н-теорема Больцмана

Незважаючи на труднощі, пов'язані з розв'язуванням кінетичного рівняння Больцмана (9.66), воно дає можливість отримати низку важливих загальних висновків. Одним із них є так звана Н-теорема Больцмана, яка стверджує, що ентропія S замкненої нерівноважної газової системи зростає монотонно, тобто $\partial S / \partial t > 0$.

Назва теореми пов'язана з тим, що в процесі її доведення Больцман користувався не ентропією S , а функцією $H = -S$.

Для обґрунтування H -теорему скористаємося визначенням ентропії у вигляді (див. задачу 4.13)

$$S = -k_0 \overline{\ln \rho(\epsilon)}, \quad (9.88)$$

де $\rho(\epsilon)$ – ймовірність одного мікростану з енергією ϵ .

Застосовуючи (9.88) до одиниці об'єму класичного ідеального газу, функцію $\rho(\epsilon)$ слід замінити на функцію розподілу $f(\bar{p})$.

Тоді ентропію одиниці об'єму газу запишемо так:

$$S = -k_0 \overline{\ln f(\bar{p})} = -k_0 \int f(\bar{p}) \ln f(\bar{p}) d^3 p, \quad (9.89)$$

а її зміну – у вигляді

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -k_0 \frac{\partial}{\partial t} \int f \ln f d^3 p = -k_0 \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d^3 p. \quad (9.90)$$

Враховуючи, що

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d^3 p = \frac{\partial}{\partial t} \int f d^3 p = \frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = 0,$$

де \bar{n} – середнє число частинок в одиниці об'єму, яке вважаємо постійним, матимемо

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -k_0 \int \frac{\partial}{\partial t} f \ln f d^3 p. \quad (9.91)$$

Якщо газ однорідний і зовнішнє поле відсутнє, $\partial f / \partial \bar{r} = 0$, $\bar{F} = 0$, то з (9.66) випливає

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (f f'_1 - f f'_1) \ln f d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1, \quad (9.92)$$

де

$$f = f(\bar{p}), \quad f_1 = f(\bar{p}_1), \quad f' = f(\bar{p}'), \quad f'_1 = f(\bar{p}'_1).$$

Зробимо тепер заміну змінних у (9.92) за схемою $\bar{p}' \rightleftharpoons \bar{p}'_1$. Тоді, як неважко зрозуміти з (9.92), ймовірність \mathcal{P} і різниця $f f'_1 - f f'_1$ не зміняться, проте $\ln f$ заміниться на $\ln f_1$:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -k_0 \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (f f'_1 - f f'_1) \ln f_1 d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1. \quad (9.93)$$

Зауважимо у зв'язку з цим, що значення визначеного інтегралу від позначення змінної не залежить, тобто $\partial S / \partial t$ не змінюється.

Тепер зробимо в (9.92) заміну змінних за схемою $\bar{p} \rightleftharpoons \bar{p}'$, $\bar{p}_1 \rightleftharpoons \bar{p}'_1$. У цьому разі ймовірність \mathcal{P} не зміниться відповідно до принципу детальної рівноваги, але різниця $f f'_1 - f f'_1$ змінить знак; крім того, функція $\ln f$ заміниться на функцію $\ln f'$. У підсумку отримаємо

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_0 \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (ff'_1 - ff_1) \ln f d^3 p d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1. \quad (9.94)$$

Нарешті, зробимо в (9.92) ще одну заміну змінних за схемою $\bar{p} \Leftrightarrow \bar{p}'_1, \bar{p}_1 \Leftrightarrow \bar{p}'$, тоді

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_0 \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (ff'_1 - ff_1) d^3 p d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1. \quad (9.95)$$

Додавши чотири рівняння (9.92) – (9.95), матимемо вираз для похідної $\partial S / \partial t$:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{4} k_0 \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (ff'_1 - ff_1) \times \\ \times (\ln f' + \ln f'_1 - \ln f - \ln f_1) d^3 p d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1,$$

тобто

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{4} k_0 \int \mathcal{P}(\bar{p}, \bar{p}_1; \bar{p}', \bar{p}'_1) (ff'_1 - ff_1) \times \\ \times \ln \frac{ff'_1}{ff_1} d^3 p d^3 p_1 d^3 p' d^3 p'_1. \quad (9.96)$$

Визначимо знак похідної $\partial S / \partial t$. Ймовірність \mathcal{P} є завжди додатною величиною. Різниця $ff'_1 - ff_1$ може бути як додатною, так і від'ємною. Якщо $ff'_1 - ff_1 > 0$, тобто $ff'_1 > ff_1$, тоді $\ln ff'_1 / ff_1 > 0$, тобто $\partial S / \partial t > 0$. У протилежному випадку, якщо $ff'_1 < ff_1$, тоді $\ln ff'_1 / ff_1 < 0$ і знову $\partial S / \partial t > 0$.

У підсумку дістанемо, що підінтегральний вираз у (9.96) завжди додатний (для нерівноважної системи), отже,

$$\frac{\partial S}{\partial t} > 0. \quad (9.97)$$

Одержаний результат свідчить, що в разі замкненої нерівноважної системи закон зростання ентропії стосується не лише початкового і кінцевого станів, а виконується в кожний момент часу.

9.10. Кінетичні коефіцієнти. Теорема Онсагера

Якщо зовнішні сили підтримують у системі різницю значень деякої величини – температури, потенціалу тощо, в ній виникають явища переносу: теплопровідність, електричний струм, дифузія і т. д. (див. п. 9.1). Відповідні потоки пропорційні градієнтам зазначених величин, а коефіцієнти пропорційності (коефіцієнти теплопровідності χ , дифузії D , електропровідності σ тощо) називаються *кінетичними коефіцієнтами*. Градієнти величин, які зумовлюють потоки, мають назву *термодинамічних сил*.

Явища переносу описуються рівняннями переносу, які загалом мають вигляд (див. (9.2) – (9.5))

$$Y_i = L_i X_i, \quad (9.98)$$

де X – термодинамічна сила; L_i – кінетичний коефіцієнт; Y_i – потік.

Як правило, наявність у нерівноважній системі градієнта однієї величини спричинює кілька різних потоків. Так, градієнт температури зумовлює тепловий потік, але може спричинити також потік електричного заряду, тобто електричний струм, і виникнення електрорушійної сили. У свою чергу, певний потік може зумовлюватися різними термодинамічними силами. Зокрема, потік електричного заряду може спричинити як градієнт потенціалу, так і градієнт густини заряджених частинок, тому замість (9.98) слід записати загальніше рівняння

$$Y_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (9.99)$$

Рівняння (9.99) називають феноменологічними рівняннями. Прикладом такого рівняння є закон Ома для анізотропного провідника. В такому провіднику градієнт потенціалу вздовж однієї координатної осі може зумовлювати струм уздовж інших координатних осей, тому

$$J_i = \sum_k \sigma_{ik} \mathcal{E}_k, \quad (9.100)$$

де J_i – густина струму вздовж i -ї осі; $\mathcal{E}_k = -\partial\phi/\partial x_k$ – напруженість поля уздовж k -ї осі; σ_{ik} – тензор електропровідності (див. п. 9.8).

Діагональні елементи матриці L_{ik} визначають так звані «головні» потоки. За наявності градієнта густини – це потік маси, за наявності градієнта температури – потік теплоти і т. д. Недіагональні елементи визначають «побічні» («перехресні») потоки. За наявності градієнта температури – це потік маси (термодифузія) або електричного заряду.

Л. Онсагер показав, що за відсутності магнітного поля для недіагональних елементів L_{ik} виконується місце співвідношення

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (9.101)$$

яке називається *принципом симетрії кінетичних коефіцієнтів*, або *теоремою Онсагера*.

Для обґрунтування теореми Онсагера розглянемо систему з макропараметрами a_1, a_2, \dots, a_n і вважатимемо, що в рівноважному стані $\bar{a}_i = 0$, тоді $a_i(\bar{r})$ – значення параметра a_i в точці \bar{r} під час відхилення системи від рівноважного стану. У цьому разі відповідно до рівняння неперервності величина $\dot{a}_i = \partial a_i / \partial t$ характеризуватиме потік параметра a_i з одиничного об'єму, який містить точку з радіу-

сом-вектором \bar{F} . Якщо a_i – електричний заряд, то \dot{a}_i – електричний струм, якщо a_i – внутрішня енергія, то \dot{a}_i – тепловий потік і т. д.

Вважаючи, що ентропія системи $S = S(a_1, a_2, \dots, a_n)$, запишемо для рівноважного стану співвідношення

$$dS = \sum_k \frac{\partial S}{\partial a_k} da_k = 0,$$

з якого випливає, що

$$X_k = \frac{\partial S}{\partial a_k} = 0.$$

У нерівноважному стані $X_k \neq 0$, у зв'язку з чим величини X_k можна розглядати як термодинамічні сили, що зумовлюють потоки \dot{a}_i , і записати

$$\dot{a}_i = \sum_k L_{ik} X_k = \sum_k L_{ik} \frac{\partial S}{\partial a_k}. \quad (9.102)$$

Розглянемо усереднені добутки $\overline{a_i(t)a_k(t+\tau)}$ та $\overline{a_k(t)a_i(t+\tau)}$. У першому з них у раніший момент часу t береться параметр a_i , а в другому – параметр a_k . У разі інверсії часу $t \rightarrow -t$ у раніший момент часу виявиться в першому добутку параметр a_k , а в другому – параметр a_i . Проте внаслідок симетрії рівнянь механіки щодо інверсії часу (див. п. 9.5) властивості системи не повинні залежати від заміни t на $-t$, тому

$$\overline{a_i(t)a_k(t+\tau)} = \overline{a_k(t)a_i(t+\tau)}. \quad (9.103)$$

Якщо τ – мала величина, можна записати

$$a_k(t+\tau) \approx a_k(t) + \dot{a}_k(t)\tau; \quad (9.104)$$

$$a_i(t+\tau) \approx a_i(t) + \dot{a}_i(t)\tau. \quad (9.105)$$

Підставивши (9.104) і (9.105) в (9.103), дістанемо

$$\overline{a_i \dot{a}_k} = \overline{a_k \dot{a}_i}, \quad (9.106)$$

або, враховуючи (9.102),

$$\sum_l L_{kl} \frac{\partial S}{\partial a_l} a_i = \sum_m L_{im} \frac{\partial S}{\partial a_m} a_k. \quad (9.107)$$

Для обчислення середніх значень добутків у (9.107) розглядати- мемо нерівноважний стан системи як результат флуктуації, ймовірність якої визначається за формулою (див. п. 8.1)

$$dW = C e^{-\frac{S-S_0}{k_0}} \prod_j da_j, \quad (9.108)$$

де $S - S_0$ – зміна ентропії, пов'язана з флуктуацією, C – нормувальний множник.

Тоді

$$\begin{aligned} a_i \frac{\partial S}{\partial a_i} &= \int a_i \frac{\partial S}{\partial a_i} dW = C \int a_i \frac{\partial S}{\partial a_i} e^{\frac{S-S_0}{k_0}} \prod_j da_j = \\ &= k_0 C \int a_i \frac{\partial}{\partial a_i} e^{\frac{S-S_0}{k_0}} \prod_j da_j = k_0 C \int a_i \frac{\partial}{\partial a_i} e^{\frac{S-S_0}{k_0}} da_i \prod_{j \neq i} da_j. \end{aligned} \quad (9.109)$$

Виокремимо і розглянемо інтеграл за a_i :

$$J = \int a_i \frac{\partial}{\partial a_i} e^{\frac{S-S_0}{k_0}} da_i = \int a_i de^{\frac{S-S_0}{k_0}}.$$

Обчислюючи його частинами, знаходимо

$$J = a_i e^{\frac{S-S_0}{k_0}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int e^{\frac{S-S_0}{k_0}} \frac{\partial a_i}{\partial a_i} da_i = - \int e^{\frac{S-S_0}{k_0}} \frac{\partial a_i}{\partial a_i} da_i, \quad (9.110)$$

оскільки за $a_i \rightarrow \pm\infty$ експонента $e^{\frac{S-S_0}{k_0}}$ швидко прямує до нуля.

Після підстановки (9.110) у (9.109) отримаємо

$$a_i \frac{\partial S}{\partial a_i} = -kC \frac{\partial a_i}{\partial a_i} \int e^{\frac{S-S_0}{k_0}} \prod_j da_j = -k_0 \frac{\partial a_i}{\partial a_i} \int dW = -k_0 \delta_{il}, \quad (9.111)$$

тоді ліва частина в (9.107) набуде вигляду

$$-k_0 \sum_l L_{kl} \delta_{il} = -k_0 L_{ki}. \quad (9.112)$$

Аналогічно для правої частини в (9.107) знаходимо

$$-k_0 \sum_m L_{im} \delta_{km} = -k_0 L_{ik}. \quad (9.113)$$

На підставі (9.107), (9.112) і (9.113) дістанемо остаточно

$$L_{ki} = L_{ik}. \quad (9.114)$$

Задачі до розділу 9

9.1. Знайти коефіцієнти дифузії та теплопровідності газів у наближенні довжини вільного пробігу.

Розв'язання. Нехай деяка віднесена до одиниці об'єму характеристика газу ξ , наприклад внутрішня енергія, густина тощо, змінюється вздовж осі Z , тобто $\xi = \xi(Z)$. Уявімо тепер площину S_1 , перпендикулярну до осі Z , на відстані Z_1 від початку координат. Тоді через цю площину існуватиме потік величини ξ , яку переноситимуть молекули газу завдяки компоненту швидкості $v_z = v \cos \theta$,

де θ – полярний кут. Молекули з таким компонентом швидкості досягатимуть площини S_1 з точок іншої площини S_2 , координата z якої дорівнює $z_2 = z_1 - \lambda \cos \theta$, де λ – середня довжина вільного пробігу молекули. На площині S_2 величина ξ має значення $\xi(z_1 - \lambda \cos \theta)$, тому потік величини ξ через одиницю площі поверхні площини S_1 дорівнюватиме

$$j_z = \int v_z \xi(z_1 - \lambda \cos \theta) f(\bar{p}, z_1) d^3 p. \quad (1)$$

У разі невеликого відхилення системи від рівноважного стану функцію $f(\bar{p}, z_1)$ в (1) можна замінити на рівноважну функцію розподілу (9.70), тоді

$$j_z = \int v \cos \theta \xi(z_1 - \lambda \cos \theta) f_0(p^2) d^3 p.$$

Вважаючи, що $\lambda \cos \theta \ll z_1$, запишемо

$$\xi(z_1 - \lambda \cos \theta) = \xi(z_1) - \frac{d\xi}{dz} \lambda \cos \theta,$$

отже,

$$j_z = \int v \cos \theta \xi(z_1) f_0(p^2) d^3 p - \lambda \frac{d\xi}{dz} \int v \cos^2 \theta f_0(p^2) d^3 p. \quad (2)$$

Перший доданок у (2) дорівнює нулеві в результаті інтегрування за кутом θ (нагадаємо, що $d^3 p = p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi$). Обчислюючи другий інтеграл, дістанемо

$$j_z = -\frac{1}{3} \lambda \bar{v} \frac{d\xi}{dz}, \quad (3)$$

де $\bar{v} = \int v f_0(p^2) d^3 p = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ – середня арифметична швидкість молекули.

Якщо $\xi = \rho$ – густина домішки одного газу в іншому, то з (3) випливає закон Фіка

$$j_z = -D \frac{d\rho}{dz},$$

де $D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$ – коефіцієнт дифузії.

У разі, якщо

$$\xi = \frac{2}{3} n_0 kT = \rho c_V T$$

– густина внутрішньої енергії, з (3) дістанемо закон Фур'є

$$j_z = -\chi \frac{dT}{dz},$$

де $\chi = \frac{1}{3} \rho \lambda \bar{v} c_V$ – коефіцієнт теплопровідності; ρ – густина газу; c_V – питома теплоємність газу за постійного об'єму.

9.2. Застосувати та розв'язати рівняння кінетичного балансу для радіоактивного ряду з n елементів за умови, що відмінні від нуля лише ймовірності $w_{i, i+1} = \lambda_i$ ($\lambda_n = 0$). Початкові умови: за $t = 0$ $N_1 = N$, $N_i = 0$ ($i > 1$). Для спрощення розрахунку розглядати випадок $n = 3$.

Розв'язання. Радіоактивний ряд є ланцюгом перетворень ядер $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow \dots \rightarrow A_n$, в якому A_1 – вихідне ядро (ізоотоп), A_n – останній в ряду стабільний ізоотоп.

Для перетворення $A_1 \rightarrow A_2$ (радіоактивний розпад ядер A_1) маємо відоме рівняння

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1,$$

розв'язком якого є відома функція

$$N_1 = N_1(0)e^{-\lambda_1 t} = N e^{-\lambda_1 t}. \quad (1)$$

Для двох ланок $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ слід записати рівняння кінетичного балансу

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \quad (2)$$

тому що ядра A_2 виникають зі швидкістю $\lambda_1 N_1$ внаслідок розпаду ядер A_1 і зникають зі швидкістю $\lambda_2 N_2$ внаслідок розпадів з утворенням ядер A_3 . Враховуючи (1), рівняння (2) можна записати так:

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N e^{-\lambda_1 t}. \quad (3)$$

Рівняння (3) неоднорідне, його загальний розв'язок є сумою частинного розв'язку і загального розв'язку однорідного рівняння

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 = 0. \quad (4)$$

Частинний розв'язок рівняння (3) шукатимемо у вигляді

$$N_2 = N \left(C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t} \right). \quad (5)$$

Загальний розв'язок рівняння (4) запишемо як

$$N_2 = N_2(0) e^{-\lambda_2 t},$$

однак $N_2(0) = 0$, тому розв'язок рівняння (3) є функція (5). Підставивши її в (3), після нескладних обчислень знайдемо, що

$$C_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

отже,

$$N_2 = N \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t} \right). \quad (6)$$

За умови $N_2(0) = 0$ дістанемо

$$C_1 = -\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

тоді

$$N_2 = N \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right).$$

Відповідно до умови задачі ізотоп A_3 стабільний ($\lambda_3 = 0$), тому

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 = N \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right). \quad (7)$$

Інтегруючи рівняння (7), отримаємо

$$N_3 = N \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(-\frac{1}{\lambda_1} e^{-\lambda_1 t} + \frac{1}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t} \right) + C_3.$$

Враховуючи, що $N(0)_3 = 0$, знаходимо $C_3 = N$, тоді остаточно

$$N_3 = N \left\{ \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_2 t} \right\}.$$

Неважко переконатися, що $N_3(0) = 0$, $N_3(\infty) = N$, як і слід було сподіватися.

9.3. На прикладі вільної частинки переконатися, що в разі інверсії часу $t \rightarrow -t$ її хвильова функція стає комплексно спряженою.

Розв'язання. Хвильова функція вільної частинки має вигляд ([3], п.1.2)

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (1)$$

Оскільки $\vec{p} = m\vec{v} = m d\vec{r}/dt$, то під час операції $t \rightarrow -t$ імпульс \vec{p} змінює знак, але енергія $E = p^2/(2m)$ при цьому не змінюється. Тому в разі інверсії часу хвильова функція (1) набере вигляду:

$$\psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}$$

9.4. Дати квантово-механічне обґрунтування принципу детальної рівноваги для частинок, які не мають спіну.

Розв'язання. Розглянемо два квантові стани системи з хвильовими функціями ψ_1 і ψ_2 . Нехай у момент часу $t = 0$ система перебуває в стані ψ_1 . Тоді, розв'язавши рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(t) \quad (1)$$

за початкової умови $\psi_0 = \psi_1$, дістанемо функцію $\psi(t)$, яка визначає ймовірність квантового переходу $1 \rightarrow 2$ за час t ([3], п. 2.3)

$$w_{12} = \left| \int \psi_2^* \psi(t) d\tau \right|^2. \quad (2)$$

У разі інверсії часу $t \rightarrow -t$ замість (1) дістанемо рівняння

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(t)}{\partial t} = \hat{H} \psi^*(t), \quad (3)$$

оскільки гамільтоніан безспінових частинок дійсний.

Хвильова функція $\psi^*(t)$ описує той самий стан, що і функція $\psi(t)$, але за зворотного плину часу, коли початковий і кінцевий стани системи міняються місцями.

Якщо розв'язати рівняння (3) за початкової умови $\psi^*(0) = \psi_1^*$, тоді величина

$$w_{21} = \left| \int \psi_2 \psi^*(t) d\tau \right|^2$$

буде ймовірністю переходу $1 \rightarrow 2$ за зворотного плину часу або ймовірністю переходу $2 \rightarrow 1$ за прямого плину часу.

Неважко переконатися, що

$$\left| \int \psi_2 \psi(t) d\tau \right|^2 = \left| \int \psi_2 \psi^*(t) d\tau \right|^2,$$

тому

$$w_{12} = w_{21}.$$

Додаток І. Елементи теорії ймовірностей

Статистичні закономірності, які діють у системах з великим числом частинок, формулюються за допомогою математичного апарату теорії ймовірностей. З огляду на це подамо її основні положення.

Теорія ймовірностей стосується випадкових подій, здійснення яких передбачити достовірно неможливо, наприклад, випадання герба в процесі кидання монети або випадання заданої кількості очок під час кидання гральної кості. Складніший приклад – неможливість передбачення точного значення швидкості молекули газу.

Подія – це здійснення (або нездійснення) якоїсь ознаки в досліджуваній системі, причому в теорії ймовірностей розглядаються масові, або статистичні, події (багаторазове кидання монети чи кості, багаторазове вимірювання швидкості молекули тощо).

Надалі розглядатимемо лише рівноможливі, або рівноймовірні, події. Так, у процесі кидання кості рівноможливими є випадання довільного числа очок від 1 до 6.

Позначимо число всіх подій, тобто число випробувань (число кидань, число вимірювань тощо), як N , а число сприятливих (замовлених) подій як n , тоді відношення

$$v = \frac{n}{N} \quad (1.1)$$

називається *частотою сприятливої події*.

Для різних чисел N (у різних серіях випробувань) частоти v різні, проте вони коливаються поблизу значення

$$\omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N}, \quad (1.2)$$

яке називається *ймовірністю події*.

Отже, ймовірністю заданої події називається відношення числа сприятливих подій до загального числа подій, якщо загальне число подій прямує до нескінченності, тобто є достатньо великим.

За визначенням, ймовірність – це істотно додатна величина і міститься в межах $0 \leq \omega \leq 1$.

Розглянемо приклад. Нехай в урні (в непрозорому ящику) є 15 білих і 5 чорних кульок однакового розміру, зроблених з однакового матеріалу, які перемішані, і ми, не заглядаючи в урну, дістаємо одну з них.

Оскільки ми кульку дістаємо, то ймовірність її дістання, незалежно від кольору, є ймовірністю *достовірної події* і дорівнює 1. Оскільки всі кульки за розміром і матеріалом однакові, то ймовірність дістати конкретну кульку дорівнює $1/20$, адже число всіх кульок 20. Ймовірність дістати білу кульку,

яких є 15, дорівнює $w_1 = 15/20 = 3/4$, а ймовірність дістати чорну кульку $w_2 = 5/20 = 1/4$. Звісно, $w_1 + w_2 = 1$.

Слід звернути увагу на те, що ймовірності $w_1 = 3/4$ і $w_2 = 1/4$ мають сенс за великого числа випробувань (діставань кульок). Якщо число випробувань $N = 20$, то ми не обов'язково витягнемо $n_1 = w_1 N = 15$ білих і $n_2 = w_2 N = 5$ чорних кульок, але за $N = 10^4$ білу кульку дістанемо близько $10^4 \cdot 3/4 = 7500$ разів, а чорну – близько $10^4 \cdot 1/4 = 2500$ разів.

Розглянемо тепер *складну подію*, що складається з двох несумісних подій, прикладами яких є витягання білої або чорної кульки (біла – отже, не чорна, і навпаки).

Якщо події несумісні, але рівноймовірні, тоді ймовірність однієї з двох несумісних подій визначається теоремою про додавання ймовірностей

$$w(C) = w(A) + w(B), \quad (1.3)$$

де $w(A)$ – ймовірність однієї, а $w(B)$ – ймовірність другої події.

Припустимо, що в урні є 15 білих, 5 чорних і 10 червоних кульок. Тоді ймовірність витягти білу кульку дорівнює $w_1 = 15/30 = 1/2$, ймовірність витягти чорну кульку дорівнює $w_2 = 5/30 = 1/6$, а ймовірність витягти або білу, або чорну кульку дорівнює $w = (15 + 5)/30 = 2/3 = w_1 + w_2$.

Другим важливим випадком складної події є подія C , яка складається з двох одночасних і незалежних подій A і B , тоді ймовірність події C визначається теоремою про добуток ймовірностей

$$w(C) = w(A)w(B). \quad (1.4)$$

Для ілюстрації цієї теореми розглянемо дві урни, одна з яких містить 3 білі і 27 чорних кульок, а друга – 8 білих і 12 чорних кульок.

Припустимо, що ми одночасно витягуємо з обох урн по одній кульці. Тоді ймовірність витягти з першої урни білу кульку дорівнює $w_1 = 3/30 = 0,1$, ймовірність витягти з другої урни білу кульку дорівнює $w_2 = 8/20 = 0,4$, а ймовірність витягти одночасно з обох урн білу кульку дорівнює $w = w_1 w_2 = 0,04$.

Припустимо тепер, що деяка величина x , яка достовірно не передбачувана, змінюється неперервно. Тоді ймовірність того, що вона має значення в межах від x до $x + dx$, запишемо як

$$dw(x) = f(x)dx, \quad (1.5)$$

де функція $f(x) = dw/dx$ називається густиною ймовірності, або *функцією розподілу*.

Якщо величина x може мати значення лише в межах від x_1 до x_2 , тобто її значення в цих межах є достовірною подією, то

$$\int_{x_1}^{x_2} dw(x) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx = 1. \quad (1.6)$$

Співвідношення (1.6) називається *умовою нормування ймовірності*. Середнє значення величин x обчислюється за формулою

$$\bar{x} = \int_{x_1}^{x_2} x dw(x) = \int_{x_1}^{x_2} x f(x)dx. \quad (1.7)$$

Якщо величина a_n змінюється дискретно, ймовірність її значення позначимо як $w_n = w(a_n)$. Тоді умова нормування ймовірності матиме вигляд

$$\sum_n w_n = 1, \quad (I.8)$$

а середнє значення величини a_n визначається як

$$\bar{a}_n = \sum_n a_n w_n. \quad (I.9)$$

Подано ще три важливі теореми про середні значення, доведення яких елементарне.

1. Середнє значення суми величин дорівнює сумі середніх значень цих величин:

$$\overline{A+B} = \bar{A} + \bar{B}. \quad (I.10)$$

2. Середнє значення добутку сталої величини на змінну дорівнює добутку сталої величини на середнє значення змінної:

$$\overline{\alpha A} = \alpha \bar{A}. \quad (I.11)$$

3. Середнє значення добутку взаємно незалежних величин дорівнює добутку середніх значень величин:

$$\overline{A \cdot B} = \bar{A} \cdot \bar{B}. \quad (I.12)$$

Миттєві значення випадкової величини x не збігаються з її середнім значенням \bar{x} , тобто $\Delta x = x - \bar{x} \neq 0$. Оскільки $\overline{\Delta x} = 0$, мірою середнього значення відхилення x від \bar{x} є корінь квадратний з дисперсії

$$\delta(x) = \sqrt{(x - \bar{x})^2} = \sqrt{x^2 - (\bar{x})^2}, \quad (I.13)$$

який називають флуктуацією величини x .

У цьому разі важливого значення набуває функція розподілу вигляду

$$f(\Delta x) = C e^{-\alpha(\Delta x)^2}. \quad (I.14)$$

Нормуючи функцію розподілу (I.14), знаходимо

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta x) d(\Delta x) = C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(\Delta x)^2} d(\Delta x) = 1.$$

Останній інтеграл належить до інтегралів Пуассона (див. дод. VI) і дорівнює $(\pi/\alpha)^{1/2}$, тому

$$C = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Отже,

$$f(\Delta x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(\Delta x)^2}. \quad (I.15)$$

Обчислимо тепер $\overline{(\Delta x)^2}$:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 f(\Delta x) d(\Delta x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 e^{-\alpha(\Delta x)^2} d(\Delta x) = \frac{1}{2\alpha}.$$

Тут використано значення інтеграла Пуассона (VI.8).
Звідси

$$\alpha = \frac{1}{2(\Delta x)^2},$$

отже, функцію розподілу (I.15) можна записати у вигляді

$$f(\Delta x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} e^{-\frac{(\Delta x)^2}{2(\Delta x)^2}} \quad (\text{I.16})$$

Розподіл (I.16) називається *нормальним законом розподілу*, або *розподілом Гаусса*.

Додаток II. Доведення теореми Карно

Цикл Карно зображено на рис. 1.4. Розглянемо спочатку оборотний цикл Карно з ідеальним газом. Враховуючи, що під час ізотермічної зміни об'єму одного моля ідеального газу від V_1 до V_2 робота газу дорівнює

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

а в разі адіабатної зміни температури від T_1 до T_2

$$A = C_V (T_1 - T_2),$$

запишемо роботу газу на ділянках циклу 1-2, 2-3, 3-4, 4-1:

$$A_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1;$$

$$A_{34} = C_V (T_1 - T_2);$$

$$A_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_2;$$

$$A_{41} = C_V (T_2 - T_1).$$

Коефіцієнт корисної дії циклу

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}}{A_{12}} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (\text{II.1})$$

Використовуючи зв'язок між температурами та об'ємами за адіабатного процесу

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1},$$

де $\gamma = c_p / c_v$, для адіабат 2-3 і 4-1 отримаємо співвідношення

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1},$$

з яких випливає, що $V_2/V_3 = V_1/V_4$ або

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (\text{II.2})$$

З формул (II.1) і (II.2) дістанемо

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Запишемо тепер ККД оборотного циклу Карно з довільним робочим тілом:

$$\eta' = \frac{A'}{Q_1'} = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}. \quad (\text{II.3})$$

З рівняння (II.3) легко дістати співвідношення

$$A' = \frac{\eta'}{1 - \eta'} Q_2'.$$

Для циклу Карно з ідеальним газом

$$A = \frac{\eta}{1 - \eta} Q_1,$$

тому

$$\frac{A'}{A} = \frac{\eta' (1 - \eta) Q_2'}{\eta (1 - \eta') Q_2}. \quad (\text{II.4})$$

Припустимо, що $\eta' > \eta$ і розглянемо агрегат з двох машин Карно, які мають спільний нагрівник і спільний холодильник. Нехай одна машина працює за прямим оборотним циклом Карно і має довільне робоче тіло. За цикл вона отримає від нагрівника кількість теплоти Q_1' , виконає роботу A' і віддасть холодильнику кількість теплоти Q_2' .

Друга машина нехай працює за зворотним оборотним циклом Карно як холодильна машина і як робоче тіло має ідеальний газ. За цикл вона отримає від холодильника кількість теплоти Q_2 , споживає роботу A і віддасть нагрівнику кількість теплоти Q_1 .

Якщо $Q_2 = Q_2'$, стан холодильника не змінюватиметься, але згідно з (II.4)

$$\frac{A'}{A} = \frac{\eta' (1 - \eta)}{\eta (1 - \eta')} > 1,$$

отже, $A' > A$. Це означає, що агрегат виконає додатну роботу за рахунок нагрівника, не передаючи кількості теплоти холодильнику, що, як зазначалося в п. 1.6, неможливо, оскільки суперечить другому закону термодинаміки. Отже, випадок $\eta' > \eta$ неможливий.

У подібний спосіб доводиться неможливість випадку $\eta' < \eta$.

У цьому разі машина з ідеальним газом повинна працювати за прямим оборотним циклом Карно, а машина з довільним робочим тілом – за зворотним оборотним циклом Карно.

Отже, $\eta' = \eta$, тобто коефіцієнт корисної дії оборотного циклу Карно не залежить від вибору робочого тіла і дорівнює

$$\eta_{\text{об}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

тобто визначається лише температурами нагрівника і холодильника.

У випадку необоротного циклу Карно

$$\eta_{\text{исоб}} = \frac{A_{\text{исоб}}}{Q_1},$$

проте в п. 1.6 показано, що $A_{\text{исоб}} < A_{\text{об}}$, отже,

$$\eta_{\text{исоб}} < \eta_{\text{об}}.$$

Додаток III. Гамма-функція Ейлера та дзета-функція Рімана

Гамма-функція Ейлера $\Gamma(\alpha)$ та дзета-функція Рімана $\zeta(2n)$ є спеціальними функціями, які досить широко використовуються в теоретичній фізиці. Гамма-функція визначається за допомогою інтегральної рівності

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx, \quad (\alpha > 0). \quad (\text{III.1})$$

Інтегруючи (III.1) частинами, отримаємо корисне співвідношення

$$\Gamma(\alpha+1) = \alpha \Gamma(\alpha). \quad (\text{III.2})$$

За $\alpha=1$ та $\alpha=\frac{1}{2}$ гамма-функція матиме значення

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad (\text{III.3})$$

тому для цілих та напівцілих α значення гамма-функції легко визначаються за допомогою співвідношення (III.2), зокрема

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma(2) = 1, \quad \Gamma(3) = 2, \quad \Gamma(4) = 6, \dots;$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}, \dots$$

Неважко помітити, що за цілого додатного n $\Gamma(n) = (n-1)!$

Дзета-функція Рімана визначається як

$$\zeta(n) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^n}. \quad (\text{III.4})$$

Подамо значення ζ -функції для деяких чисел n :

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta\left(\frac{2}{5}\right) = 1,341, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

Додаток IV. Теорема Ліувілля

Статистичний ансамбль у фазовому просторі зображається сукупністю фазових точок, розподілених за густиною, пропорційною статистичній функції розподілу $\rho(q, p)$. Внаслідок зміни мікростанів фазові точки рухаються вздовж фазових траєкторій. Якщо системи ансамблю рівноважні, функція розподілу від часу в явній формі не залежить ($\partial\rho/\partial t = 0$), тому рух фазових точок формально можна розглядати як стаціонарну течію «газу» і застосувати рівняння неперервності, яке відповідає закону збереження числа «частинок газу», тобто фазових точок.

У тривимірному просторі рівняння неперервності має вигляд

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \bar{v}) = 0,$$

де ρ – густина (рідини, електричного заряду тощо); \bar{v} – швидкість руху;

$$\operatorname{div}(\rho \bar{v}) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i}.$$

Рівняння неперервності для руху фазових точок у $2fN$ -вимірному просторі повинне мати вигляд

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{fN} \left(\dot{q}_i \frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (\text{IV.1})$$

Тут $\rho = \rho(q, p)$ – статистична функція розподілу, яка пропорційна густині фазових точок.

Враховуючи, що $\partial \rho / \partial t = 0$, рівняння (IV.1) можна записати як

$$\sum_{i=1}^{fN} \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_{i=1}^{fN} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (\text{IV.2})$$

Застосовуючи рівняння механіки у формі Гамільтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

де H – функція Гамільтона, дійдемо висновку, що другий доданок у (IV.2) дорівнює нулю, отже,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{fN} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (\text{IV.3})$$

Зі співвідношення (IV.3) випливає, що статистична функція розподілу вздовж фазових траєкторій залишається сталою. В цьому полягає зміст теореми Ліувілля, а одним із важливих наслідків є висновок про збереження фазового об'єму, який містить певне число фазових точок.

Додаток V. Дельта-функція Дірака

Дельта-функція Дірака (δ -функція) визначається як

$$\delta(x-x_0) = \begin{cases} 0 & (x \neq x_0), \\ \infty & (x = x_0). \end{cases}$$

Основні властивості δ -функції:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x_0) dx = 1;$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(x) \delta(x-x_0) dx = F(x_0);$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x).$$

Важливе зображення δ -функції має вигляд

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk.$$

Додаток VI. Інтегралі Пуассона

Перший інтеграл Пуассона має вигляд ($a = \text{const}$)

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx. \quad (\text{VI.1})$$

Оскільки величина визначеного інтеграла не залежить від позначення змінної, можна записати

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy. \quad (\text{VI.2})$$

Помноживши (VI.1) на (VI.2), матимемо

$$I_1^2 = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy. \quad (\text{VI.3})$$

У подвійному інтегралі (VI.3) перейдемо до полярних координат на площині за допомогою формул

$$x^2 + y^2 = r^2, \quad dx dy = r dr d\varphi.$$

Враховуючи також, що $0 \leq x < \infty$, $0 \leq y < \infty$, інтегрування за r слід виконати в межах від 0 до ∞ , а за φ – від 0 до $\frac{\pi}{2}$. Тоді

$$I_1^2 = \int_0^{\infty} dr \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi e^{-ar^2} r = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr. \quad (\text{VI.4})$$

Останній інтеграл обчислюється легко:

$$\int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr = \frac{1}{2a} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} d(ar^2) = \frac{1}{2a}. \quad (\text{VI.5})$$

Після підстановки (VI.5) в (VI.4) знайдемо перший інтеграл Пуассона

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (\text{VI.6})$$

Другий інтеграл Пуассона – інтеграл вигляду (VI.5):

$$I_2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x dx = \frac{1}{2a}. \quad (\text{VI.7})$$

Решту інтегралів Пуассона отримаємо диференціюванням за параметром a інтегралів I_1 , I_2 та наступних інтегралів:

$$I_3 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}; \quad (\text{VI.8})$$

$$I_4 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 dx = \frac{1}{2a^2}; \quad (\text{VI.9})$$

$$I_5 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}; \quad (\text{VI.10})$$

$$I_6 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^5 dx = \frac{1}{a^3} \quad (\text{VI.11})$$

і т. д.

Додаток VII. Формула Стірлінга

Нехай N – велике ціле додатне число, тоді

$$\frac{\Delta(\ln N!)}{\Delta N} = \frac{\ln N! - \ln(N-1)!}{1} = \ln \frac{N!}{(N-1)!} = \ln N. \quad (\text{VII.1})$$

Оскільки $\Delta N = 1 \ll N$, замість (VII.1) можна записати

$$\frac{d(\ln N!)}{dN} = \ln N,$$

або

$$d(\ln N!) = (\ln N) dN. \quad (\text{VII.2})$$

Інтегруючи рівняння (VII.2) в межах від 1 до N , дістанемо

$$\ln N! = \int_1^N \ln N dN.$$

Цей інтеграл обчислюється частинами; враховуючи, що $N \gg 1$, матимемо

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (\text{VII.3})$$

Узявши до уваги, що $N = \ln e^N$, замість (VII.3) можна записати

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (\text{VII.4})$$

Формула (VII.3) (або еквівалентна формула (VII.4)) називається *формулою Стірлінга*. Вона застосовна за великих значень N .

Додаток VIII. Інтеграл похибок

Інтеграл похибок визначається рівністю

$$\Phi(x) = \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

Неважно перекопатись, що

$$\int_{\pm x}^{\infty} e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 \mp \Phi(x)).$$

За $x \ll 1$

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3 \cdot 1!} + \frac{x^5}{5 \cdot 2!} + \dots \right)$$

За $x=1$

$$\Phi(1) = \int_0^1 e^{-t^2} dt = 0,8427.$$

Значення інтеграла похибок наведено в таблиці.

Значення інтеграла похибок

x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$
0,00	0,0000	0,50	0,5205	1,20	0,9103	1,90	0,9928
0,05	0,0564	0,60	0,6039	1,30	0,9340	2,00	0,9953
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,40	0,9523	2,10	0,9970
0,15	0,1680	0,80	0,7421	1,50	0,9661	2,20	0,9981
0,20	0,2227	0,90	0,7969	1,60	0,9763	2,30	0,9989
0,30	0,3286	1,00	0,8427	1,70	0,9838	2,40	0,9993
0,40	0,4284	1,10	0,8802	1,80	0,9891	2,50	0,9996

Додаток ІХ. Інтеграл K_n

Обчислимо інтеграл

$$K_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1}, \quad (\text{IX.1})$$

де n — ціле або напівціле число.

Записавши тотожність

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

та розділивши e^{-x} на $1 - e^{-x}$, знаходимо

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+1)x},$$

тому

$$K_n = \int_0^{\infty} x^n \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx. \quad (\text{IX.2})$$

Після підстановки $x = t/(l+1)$ отримаємо

$$K_n = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = \zeta(n+1) \Gamma(n+1). \quad (\text{IX.3})$$

Значення гамма-функції та дзета-функції для деяких значень аргументу подано в дод. III. Отже, дістанемо:

$$K_{\frac{1}{2}} = 2,315; K_1 = \frac{\pi^2}{6}; K_{\frac{3}{2}} = 1,783;$$

$$K_2 = 2,404; K_1 = \frac{\pi^4}{15}.$$

Додаток X. Інтегралі L_n

Розглянемо інтеграл

$$L_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1} \quad (X.1)$$

Безпосереднім діленням чисельника на знаменник легко переконатись, що

$$\frac{1}{e^x + 1} = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l e^{-(l+1)x},$$

тому

$$L_n = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx.$$

Після підстановки $x = t/(l+1)$ отримаємо

$$L_n = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} e^{-t} t^n dt = \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}. \quad (X.2)$$

До суми, наведеної в (X.2), додамо таку саму суму, але з непарними значеннями l . У цьому разі ці доданки разом з доданками, які мають парні значення l , дорівнюють дзета-функції Рімана:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(l+1)^{n+1}} = \zeta(n+1).$$

Для компенсації потрібно також відняти суму з непарними значеннями l . У підсумку матимемо

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} = \zeta(n+1) - 2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+2)^{n+1}} = \zeta(n+1) - \frac{1}{2^n} \zeta(n+1). \quad (X.3)$$

Підставивши (X.3) в (X.2), дістанемо

$$L_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) \Gamma(n+1) \zeta(n+1). \quad (X.4)$$

Використовуючи значення гамма-функції, подані в додатку III, знайдемо

$$L_{1/2} = 0,673; L_1 = \frac{\pi^2}{12}; L_3 = \frac{7\pi^4}{120}. \quad (X.5)$$

Додаток XI. Інтеграл M

Розглянемо інтеграл

$$M = \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T} + 1} \quad (\text{XI.1})$$

за умови $\frac{\mu}{k_0 T} \gg 1$, в якому $f(\varepsilon)$ – функція, за якої інтеграл збіжний.

Зробимо в інтегралі (XI.1) заміну змінної інтегрування $\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T} = z$, тоді

$$\begin{aligned} M &= k_0 T \int_{-\frac{\mu}{k_0 T}}^{\infty} \frac{f(\mu + k_0 T z)}{e^z + 1} dz = \\ &= k_0 T \int_0^{\frac{\mu}{k_0 T}} \frac{f(\mu + k_0 T z)}{e^z + 1} dz + k_0 T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + k_0 T z)}{e^z + 1} dz. \end{aligned} \quad (\text{XI.2})$$

У першому інтегралі (XI.2) зробимо заміну $z \rightarrow -z$ і використаємо тотожність

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1},$$

в результаті чого отримаємо

$$\begin{aligned} M &= k_0 T \int_0^{\frac{\mu}{k_0 T}} f(\mu - k_0 T z) dz - \\ &- k_0 T \int_0^{\frac{\mu}{k_0 T}} \frac{f(\mu - k_0 T z)}{e^z + 1} dz + k_0 T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + k_0 T z)}{e^z + 1} dz. \end{aligned} \quad (\text{XI.3})$$

Враховуючи, що

$$k_0 T \int_0^{\frac{\mu}{k_0 T}} f(\mu - k_0 T z) dz = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon,$$

матимемо

$$M = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + k_0 T \int_0^{\frac{\mu}{k_0 T}} \frac{f(\mu + k_0 T z)}{e^z + 1} dz - k_0 T \int_0^{\frac{\mu}{k_0 T}} \frac{f(\mu - k_0 T z)}{e^z + 1} dz. \quad (\text{XI.4})$$

Якщо $\frac{\mu}{k_0 T} \gg 1$, можна вважати, що $\frac{\mu}{k_0 T} \rightarrow \infty$, тоді

$$M = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + k_0 T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + k_0 T z) - f(\mu - k_0 T z)}{e^z + 1} dz. \quad (\text{XI.5})$$

Оскільки за умовою $\frac{\mu}{k_0 T} \gg 1$, функції $f(\mu \pm k_0 T z)$ можна розкласти в ряд за степенями $k_0 T z$ зі збереженням кількох перших доданків:

$$f(\mu \pm k_0 T z) = f(\mu) \pm f'(\mu) k_0 T z + \frac{1}{2} f''(\mu) (k_0 T z)^2 \pm \frac{1}{6} f'''(\mu) (k_0 T z)^3 + \dots$$

Тоді замість (XI.5) отримаємо

$$M = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + 2(k_0 T)^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} + \frac{1}{3} (k_0 T)^4 f'''(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z + 1} + \dots$$

Останні два інтеграли мають значення (див. дод. X) $L_1 = \frac{\pi^2}{12}$, $L_3 = \frac{7\pi^4}{120}$, тому

$$M = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + \frac{1}{6} (\pi k_0 T)^2 f'(\mu) + \frac{7}{360} (\pi k_0 T)^4 f'''(\mu) + \dots \quad (\text{XI.6})$$

В основному тексті наведено інтеграли з $f(\epsilon) = \epsilon^{1/2}$ та з $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$ (див. п. 7.5).

У цих випадках, використовуючи в (XI.6) перші два доданки, знаходимо

$$\int_0^{\mu} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_0 T}} + 1} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu} \right)^2 \right]; \quad (\text{XI.7})$$

$$\int_0^{\mu} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{k_0 T}} + 1} = \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_0 T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (\text{XI.8})$$

Предметний покажчик

- Абсолютна температура 13
Адиабати покажчик 28
Ансамбль статистичний 83
- Бозе-конденсат 166
– конденсація 166
Броунівський рух 204
- Випромінювання абсолютно чорного тіла 68
– рівноважне 66
- Газ вироджений 163
– вільних електронів 173
– двохатомний 118
– ідеальний класичний 118
– – квантовий 156
– невироджений 163
– фононів 181
– фотонів 176
Гіпотеза ергодична 85
- Енергія вільна 36
– внутрішня 11
– зовнішня 11
Ентальпія 36
Ентропія 21
– закон зростання 21, 82
– рівноважного випромінювання 181
– статистична 82
– термодинамічна 21
Ефект Джоуля-Томсона 62
– – – негативний 65
– – – позитивний 65
- Закон Дебая 186
– Джоуля 62
– зміщення Віна 180
– зростання ентропії 21, 82
– Кірхгофа 69
– Ома 215
– Стефана-Больцмана 69
– термодинаміки другий 17
– – нульовий 12
– – перший 16
– – третій 25, 109
– Фіка 215
– Фур'є 214
Здатність тіла відбивальна 67
– – випромінювальна інтегральна 67
– – – спектральна 67
- – поглинальна 67
– – пропусчна 67
- Інтеграл зіткнень 227
– лохибок 248
Інтеграл K_λ 249
– L_λ 250
– M 251
– Пуассона 247
- Ймовірність 240
– події 240
– термодинамічна 104
– флуктуації 192
Ймовірності теореми 241
- Квазічастинки 182
Кількість теплоти 11
Кінетика фізична 214
Коефіцієнт Джоуля-Томсона 64
– дифузії 215
– електропровідності 215
– кінетичний 233
– теплопровідності 215
Комірка квантова 78
Компенсація 17
Компонент 44
Крива рівноваги фаз 45
- Метод кінетичний 215
– макроскопічний 215
– термодинамічних функцій 34
– циклів 34
Мікростани 74
– доступні 75
– квантової системи 75
– класичної системи 75
Модуль канонічного розподілу 90
- Наближення вільного пробігу 236
– квазікласичне 79
– часу релаксації 229
Необоротність 17
- Параметри внутрішні 9
– екстенсивні 9
– зовнішні 9
– інтенсивні 9
– макроскопічні 9, 74
– мікроскопічні 74
– термодинамічні 10

- Переносу явище 214
- Перехід фазовий другого роду 51
 - першого роду 51
- Подія 240
- Постулат термодинаміки другий 14
 - перший 10
- Потенціал термодинамічний *Гіббса* 37
 - великий 41
 - *Ленарда-Джонса* 147
 - хімічний 40
- Принцип *Больцмана* 103
 - детальної рівноваги 221
 - симетрії кінетичних коефіцієнтів 234
- Процес 15
 - адиабатний 16
 - дисипативний 22
 - квазістатичний 15
 - круговий 34
 - нерівноважний 15
 - оборотний 17
 - рівноважний 15
- Рівність-нерівність основна 42
- Рівняння адиабати 72
 - *Больцмана* кінетичне 228
 - *Гіббса-Гельмгольца* 39
 - *Еренфеста* 53
 - кінетичне 216
 - кінетичного балансу 222
 - *Клапейрона-Клаузіуса* 47
 - *Майєра* 23
 - *Смолуховського* 217
 - стану калоричне 14
 - термічне 14
 - термодинаміки *Максвелла* 38
 - основне 35
 - феноменологічні 234
 - *Фоккера-Планка* 218
- Робота максимальна 42
 - немеханічних сил 38
- Розподіл *Бозе-Ейнштейна* 159
 - *Больцмана* за координатами 123
 - за станами 130
 - *Гаусса* нормальний 198
 - *Максвелла* 122
 - *Максвелла-Больцмана* 121
 - *Фермі-Дірака* 159
- Сила узагальнена 12
 - термодинамічна 233
- Система гетерогенна 44
 - гомогенна 44
 - замкнена 10
 - квантова 74
 - класична 75
 - проста 15
 - термодинамічна 9
- Стан 9
 - квантовий 74
 - макроскопічний 74
 - рівноважний 81
 - стаціонарний 10
 - часткової рівноваги 217
- Статистика квантова 156
 - класична 92
- Сума статистична 90
 - велика 113
- Температура 13
 - абсолютна 13
 - бозе-конденсації 166
 - виродження 163
 - бозе-газу 166
 - інверсії 65
 - статистична 101
 - термодинамічна 13
- Тензор електропровідності 231
- Теорема *Больцмана* 231
 - *Карно* 19
 - *Ліувіля* 245
 - *Нерста* 25, 109
 - *Онсагера* 234
 - про рівнорозподіл 133
- Теплообмін 11
- Теплота 11
 - прихована 59
 - зведена 20
 - переходу 47
 - реакції 61
- Тіло абсолютно біле 68
 - дзеркальне 68
 - прозоре 68
 - чорне 68
- Точка потрійна 50
- Фаза 44
- Фазова точка 75
 - траєкторія 75
- Фазовий об'єм доступний 75
 - простір 75
- Флуктуація 86, 191
 - відносна 86
 - середньоквадратична 86
- Фонони 182
- Формула барометрична 124
 - *Віна* 178
 - *Ейнштейна-Смолуховського* 208
 - *Планка* 178
 - *Стірлінга* 248
- Функція Дебая 185
 - *Дірака* дельта-функція 246
 - *Ейлера* гамма-функція 245
 - процесу 12
 - *Рімана* дзета-функція 245
 - стану 10
 - теплова 36
- Цикл 18
 - *Карно* 19
- Швидкість найімовірніша 122
 - середня 122
 - середньоквадратична 123

Навчальне видання

*Венгер Євген Федорович
Грибань Володимир Миколайович
Мельничук Олександр Володимирович*

ОСНОВИ статистичної фізики і термодинаміки

Оправа і титул художника *О. М. Іщенка*
Художній редактор *Г. С. Муратова*
Технічний редактор *А. І. Омоховська*
Коректори: *Л. М. Байбородіна, Р. Б. Попович*
Комп'ютерна верстка *С. В. Дьогтєвої*

Підп. до друку 30.11.2004. Формат 84 × 108/32.
Папір офс. № 1. Гарнітура Times New Roman. Офс. друк.
Ум. друк. арк. 13,44. Обл.-вид. арк. 13,65. Тираж 1000 пр.
Вид. № 10578. Зам. № 4-573

Видавництво «Вища школа», вул. Гоголівська, 7г, м. Київ, 01054

Свідцтво про внесення до Держ. реєстру
від 04.12.2000 серія ДК № 268

Надруковано з плівок, виготовлених у видавництві «Вища школа»,
у ВАТ «Білоцерківська книжкова фабрика»,
вул. Л. Курбаса, 4, м. Біла Церква, 09117



