

Термодинамика

Комаров К. П.

14 января 2006 г.

Оглавление

1	Макроскопическая система	7	5	Метод Гиббса	43
1.1	Предмет изучения термодинамики и статистической физики . . .	7	5.1	Г-пространство. Теорема Лиувилля	43
1.2	Задача об объёмных флуктуациях числа частиц	8	5.1.1	Доказательство теоремы	45
1.2.1	Особенности при описании макроскопической системы . .	8	5.2	Микроканоническое распределение Гиббса	46
1.2.2	Ящик с небольшим числом частиц	9	5.3	Каноническое распределение импульсов	47
1.2.3	Ящик с произвольным числом частиц	9	5.3.1	Система погружаемая в термостат	47
1.2.4	Необратимые процессы	11	5.3.2	Другой вывод канонического уравнения Гиббса	49
1.2.5	Статистический ансамбль, органическая гипотеза	11	5.4	Большое каноническое распределение Гиббса	51
1.3	Распределение частиц	11	5.4.1	Распределение Бозе-Эйнштейна	51
1.3.1	Флуктуация числа частиц в произвольном объёме	11	5.4.2	Распределение Ферми-Дирака	52
1.3.2	Гамма распределение	13	6	Распределение энергии	55
1.3.3	Распределение Пуассона	14	6.1	Двухатомные молекулы	55
2	Распределение молекул идеального газа	17	6.1.1	Поступательное движение	56
2.1	Квантовое описание частиц	17	6.1.2	Вращательное движение	57
2.2	Распределение Бозе-Эйнштейна	20	6.1.3	Колебательное движение	57
2.3	Распределение Ферми-Дирака	22	6.1.4	Итоги рассуждений	57
2.4	Распределение Максвелла-Больцмана	23	6.2	Квантовая теория теплоёмкостей газов	59
3	Идеальный газ в классическом приближении	27	6.2.1	Расчёт для поступательной теплоёмкости	60
3.1	Распределение Максвелла	27	6.2.2	Расчёт теплоёмкости вращательного движения	61
3.1.1	Другой вывод распределения Максвелла	30	6.2.3	Теплоёмкость колебательного движения	62
3.1.2	Распределение частиц по скоростям в молекулярном пучке	31	7	Тепловое движение в кристаллах. Фаноны	65
3.2	Распределение Больцмана	31	7.1	Частотный спектр колебаний атомов кристалла	66
3.2.1	Утечка атмосферы планеты	32	7.2	Движение в кристаллах, фононный газ	67
3.3	Макроскопическая характеристика газа	33	8	Термодинамика	75
3.3.1	Связь давления и внутренней энергии	34	8.1	Первое начало термодинамики	75
4	Выраженный газ	37	8.2	Работа на замкнутом цикле	79
4.1	Электронный газ в металлах	37	8.2.1	Вычисление КПД с помощью $T - S$ диаграммы	81
4.2	Равновесное излучение, фотонный газ	39	8.2.2	Максимальное значение КПД в тепловой машине	81
			8.2.3	Холодильная машина, принцип динамического отопления	81
			9	Второе начало термодинамики	83
			9.1	Различные формулировки	83
			9.2	Второе начало термодинамики	85
			10	Термодинамический потенциал	87
			10.1	Потенциальные силовые поля	87
			10.1.1	Свойства силовых полей	87
			10.1.2	Свойства Якобианов преобразования	87
			10.2	Адиабатический потенциал и внутренняя энергия	88
			10.3	Другие типы потенциалов	90
			10.3.1	Свободная энергия (изотропический потенциал)	90

10.4	Экстремальные свойства	92
10.5	Связь со статистической суммой	95
11	Газ Ван-дер-Ваальса	97
11.1	Поверхностные натяжения	97
11.1.1	Коэффициент поверхностного натяжения	97
11.1.2	Термодинамика поверхностного слоя	98
11.1.3	Краевые углы при поверхностном натяжении	99
	Капля на жёсткой поверхности	100
11.1.4	Разность давлений по разные стороны изогнутой поверхности жидкости	101
11.1.5	Высота поднимания и опускания столбца жидкости в цилиндрическом капилляре	102
11.2	Газ Ван-дер-Ваальса	102
11.2.1	Изотермы газа Ван-дер-Ваальса	103
12	Равновесие фаз, фазовые переходы	107
12.1	Фазовые превращения	107
12.2	Условия равновесия фаз	108
12.2.1	Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	108
12.2.2	Изменение температуры у физического перехода при изменении давления	110
12.2.3	Расчёт давления насыщенного пара от температуры	111
12.2.4	Равновесие трёх фаз	111
12.3	Качественная характеристика кривых $\mu = \mu(P, T)$. Принцип Лешателье	112
12.4	Правило Максвелла	113
13	Физическая кинетика	115
13.1	Средняя длина свободного пробега	115
13.2	Вязкость и перенос импульса	116
13.3	Теплопроводность и перенос энергии	117
13.4	Самодиффузия и перенос молекул	118
13.5	Электропроводность и перенос зарядов	119
13.6	Звуковые волны	120
13.7	Теорема Нернста	122

Глава 1

Характерные особенности макроскопической системы

1.1 Предмет изучения термодинамики и статистической физики

02.09.05

Термодинамика является разделом физики, который связан с изучением макроскопических систем (которые состоят из большого числа однотипных частиц, например ионов, фанонов, фотонов, молекул, атомов и тому подобных). Термодинамика связана с терминологическим подходом (который оперирует понятиями объём, температура и давление).

Поскольку термодинамика не использует свойства частиц, то она универсальна и чрезвычайно общая. Её задача — установить общие связи, закономерности между макроскопическими свойствами системы. Например, систему характеризующую через объём V , давление P , температуру T и энтропию S . Законы термодинамики не опираются на модели атома и структуру вещества, если мы рассмотрим газ в системе, то он описывается уравнением $PV = RT$ — *уравнение состояния газа*, где R — *универсальная газовая постоянная*; может быть выведено из законов термодинамики. Ясно, что если мы меняем P и V , то меняется и T .

Одного уравнения недостаточно для описания газовой системы, показывает только отклик системы на изменение одной из характеристик. Должно быть дополнительно *колорическое уравнение*, показывающее как связана *внутренняя энергия* E с параметрами системы; для одноатомного газа это $U = \frac{3}{2} \cdot RT$ (здесь рассматривается один моль газа).

Эти два уравнения позволяют описать более полно, но недостаточно, надо дополнительно *второе начало термодинамики*. Перечислим все начала термодинамики:

1. Сохранение энергии E термодинамического процесса;
2. Закон возрастания S для замкнутой системы; есть ещё третье начало;
3. Термодинамический закон Нернста, но используется реже.

Итак, первое и второе начала термодинамики, уравнение состояния и колорическое уравнения позволяют полностью описать систему.

Это для идеального одноатомного газа, иначе законы меняются, параметры V и P тогда меняют на длину ℓ и силу F ; если рассматривается термодинамика в диэлектриках, то на поле \vec{E} и электростатическую индукцию \vec{D} ; если термодинамика в магнетиках, то на поле \vec{H} и магнитную индукцию \vec{B} . Но основные принципы остаются прежними, в этом заключается универсальность законов термодинамики.

Статистический подход оперирует на молекулярно-кинетическом строении вещества и её задача — описывать макроскопические системы через свойства отдельной частицы.

1.2 Задача об объёмных флуктуациях числа частиц

1.2.1 Особенности при описании макроскопической системы

Рассмотрим ящик объёма $V = V_0$, он забит частицами, которые как-то перемещаются по объёму V , но в какой-то момент времени будет больше частиц с левой стороны, а в какой-то с правой. Если частиц всего — одна, две или три, можем записать законы Ньютона и решить всю систему, в результате будет известно всё. Однако в 1см^2 , например, воздуха — $2.5 \cdot 10^{19}$ частиц при комнатной температуре и нормальном давлении — 1 атм. Решить их все невозможно и нет определённых начальных условий. Если и удастся решить, то из этого обилия информации не представляется возможным вытащить нужную информацию, например давление. Поэтому полученная информация — мусор и что-то вытащить сил нет. А ведь нам обычно надо знать, взорвётся котёл или нет.

Поэтому разработаны методы, которые позволяют описывать макроскопические системы и там используются статистические методы. Понятно, как это работает, рассмотрим задачу.

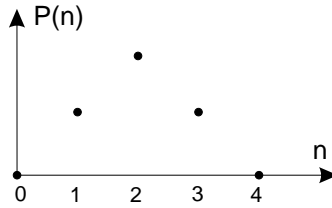


Рис. 1.1: Распределение вероятностей

1.2.2 Ящик с небольшим числом частиц

Если одна частица — может находиться в двух состояниях: слева и справа. Если частицы всего две, то сосчитаем число состояний:

П П П Л Л П Л Л,

всего состояний $2^2 = 4$. Нетрудно видеть, что все состояния равновероятны. Далее, если мы рассмотрим четыре частицы, количество состояний резко увеличится: $2^4 = 16$.

Теперь можем охарактеризовать макроскопические (не интересует, где какая частица), а не микроскопические (интересует где какая) системы. Вероятность, что будет П П — 25 %, а для П Л и Л П вместе — 50 %.

Рассмотрим случай большего числа частиц, нам нужно переписать все состояния, соорудим таблицу:

Макро	Микро	Состояний	Вероятность
ЛЛЛЛ	4 : 0	1	$1/16 = 6.25\%$
ЛЛЛП, ЛЛПЛ, ЛПЛЛ, ПЛЛЛ	3 : 1	4	$1/4 = 25\%$
ПЛЛЛ, ..., ЛЛПП	2 : 2	6	$6/16 = 37.5\%$
ЛППП, ПЛПП, ППЛП, ПППЛ	1 : 3	4	$4/16 = 25\%$
ПППП	0 : 4	1	$1/16 = 6.25\%$

1.2.3 Ящик с произвольным числом частиц

Приведённый график имел характер колокольчика, рассмотрим эту задачу для произвольного числа N частиц, ищем вероятность, что n частиц будут слева. Начнём решать с определения количества микросостояний, пронумеруем $1, 2, \dots, N$; далее, всевозможные перестановки это

2134 ... N 2314 ... N 2341 ... N

Всего таких будет $N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots = N!$ Далее эту матрицу рассечём на две половинки, чтобы слева было n частиц, а справа — $(N-n)$, понятно, что

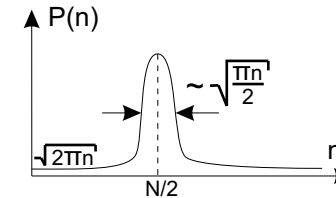
существуют однотипные состояния, для нас это одно и то же, соответственно, чтобы определить полное число независимых состояний, делим на $n!$ и на $(N-n)!$ Итак, получаем

$$\frac{N!}{n! \cdot (N-n)!} = C_N^{(n)}$$

(это биномиальный коэффициент, фигурирует в бинOME Ньютона: $(p+q)^N = \sum_n C_n^{(n)} \cdot p^n \cdot q^{N-n}$). Таким образом мы определили вероятность реализации макроскопического состояния, а вероятность реализации одного микроскопического состояния — $1/2^N$, итого получаем

$$P(n) = C_N^{(n)} / 2^N.$$

Далее надо нам это изобразить:



чтобы понять, что это так, надо оценить

$$\frac{P(n+1)}{P(n)} = \frac{C_N^{(n+1)}}{C_N^{(n)}} = \frac{N-n}{n+1} = \begin{cases} > 1, & n < (N-1)/2; \\ < 1, & n > (N-1)/2. \end{cases}$$

Есть известная оценка для большого n

$$n! \simeq \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \sqrt{2\pi n},$$

где $e \simeq 2.7$, таким образом оценим для

$$P(n) = \frac{N!}{n! \cdot (N-n)!} \cdot \frac{1}{2^N},$$

вероятность $P(0) = 1/2^N$, а чтобы сосчитать вероятность $P(N/2)$, воспользуемся этой оценкой:

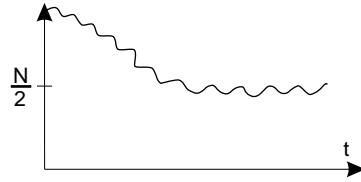
$$P(N/2) \simeq \frac{N!}{[(N/2)!]^2} = \sqrt{2/\pi N}.$$

Рассмотрим частный случай: 1 мм., $N = 80$ частиц, тогда среднее время, когда макроскопическая картина распределения частиц полностью обновится, приблизительно 10^{-6} сек. и эта оценка говорит о том, что надо где-то 33 миллиарда лет, где 1 год $\simeq \pi \cdot 10^7$ сек. — чтобы все частицы оказались с одной стороны. Так кипит вода, быстрые частицы выскакивают, флуктуации, и вода кипит, однако вероятность самопроизвольного закипания слишком мала.

1.2.4 Необратимые процессы

Мы знаем, что $\ddot{x} = F/m$, физический процесс может идти в одном направлении и в другом, далее начинается движение. Вероятность для реализации микросостояния — мала и вероятнее то макросостояние, для которого больше число микросостояний подходит, то есть процесс идёт к состоянию, где половина левых и половина правых и далее только небольшие флуктуации.

Понятно, законы термодинамики выполняются надёжно, никогда холодный стакан вдруг не закипит. Отсюда возникает *стрела времени*, то есть для макросистемы вероятность прямого процесса много больше, чем вероятность реализации обратного процесса, можно увидеть только в кино. Стрела времени — для макросистемы, в быту всё просто, человек рождается, растёт, умирает, и в обратном направлении никто не видел.



1.2.5 Статистический ансамбль, органическая гипотеза

Какой смысл мы вкладываем в понятие вероятность, что означают эти цифры? $P(n)$ означает следующее: пусть N — реализация микросостояния и шумовая вероятность (дрожание стенок) различна в реализации макросостояния. Далее — переходный процесс, если система находится в особом состоянии, переход в равновесное (все средние частицы не меняются со временем, дисперсия одна и та же). Так вот, $P(n) = N_n/N$ — та самая вероятность, мыслимый набор копий, называется *ансамбль*. Можем понимать по-другому, есть коробка, число измерений — N , тогда $P(n) = N_n/N$, где N_n — число измерений, когда n частиц оказывается слева, а N — всего произведённых измерений. Ясно, что измерения по времени разделяются на достаточно большие интервалы. То, что среднее по времени и среднестатистический ансамбль — не одно, только для ряда простых случаев, а в общем случае есть гипотеза их равенства.

1.3 Распределение частиц

1.3.1 Флуктуация числа частиц в произвольном объёме

Мы вывели, что для попадания в половину ящика

$$P(n) = \frac{N!}{n! \cdot (N-n)!} \cdot \frac{1}{2^N}$$

— это число микросостояний для данного n , умноженное на коэффициент $1/2^N$, который описывает одно конкретное микросостояние, понимается просто как

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \dots \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^N}.$$

Теперь рассмотрим не половину объёма, а маленькую часть, пусть весь объём V_0 , а наша часть — V и в ней n частиц, тогда $P = V/V_0$ — вероятность попадания одной частицы в V , а в остальную часть

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = q.$$

Поскольку эти события независимы, то вероятности перемножаются:

$$\underbrace{p \cdot p \cdot \dots \cdot p}_n \cdot \underbrace{q \cdot q \cdot \dots \cdot q}_{N-n}$$

и, таким образом, заменяем этим коэффициентом $1/2^N$ и окончательно получаем


$$P(n) = \frac{N!}{n! \cdot (N-n)!} \cdot p^n q^{N-n}$$

— вероятность состояния, что в V будет n частиц, это получилось биномиальное распределение. Надо проверить, что

$$\sum_{n=0}^N P(n) = 1 = \sum_{n=0}^N C_N^{(n)} \cdot p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1^N = 1,$$

по формуле вычисления среднего значения $\bar{F} = \sum_n P(n) \cdot F(n)$ ищем среднее значение величины

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{n=0}^N n \cdot \frac{N!}{n! \cdot (N-n)!} \cdot p^n q^{N-n} = p \cdot \frac{d}{dp} \sum_{n=0}^N C_N^{(n)} \cdot p^n q^{N-n} = \\ &= pN \cdot (p+q)^{N-1} = pN. \end{aligned}$$

Дальше найдём дисперсию $(n - \bar{n})^2$, то есть величину разброса  :

$$(n - \bar{n})^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Npq,$$

где $\overline{n^2} = p^2 N(N-1) + pN$ нашли по тому же рецепту. Обозначим

$$\sigma = \sqrt{(n - \bar{n})^2}$$

— стандартное отклонение, оно равно \sqrt{Npq} , далее найдём относительное отклонение $\delta = \sigma/\bar{n}$ (то на сколько данная система отклоняется от среднего в относительных величинах):

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sqrt{\frac{V_0}{V} - 1}.$$

При комнатной температуре и нормальном давлении будет порядка 10^{-10} и заметить чрезвычайно сложно. Обычно выбирают особые условия, например V малым, тогда корень будет возрастать.

В однородной среде свет проходит без рассеивания, пусть λ — длина волны, если размер неоднородности порядка λ , рассеивание будет эффективным. Рассмотрим Землю, для красного света длина больше и красные лучи проходят с маленьким рассеиванием, для синих λ в полтора раза меньше и флуктуация значит больше.

Ещё есть броуновское рассеивание частиц, заметил ботаник Броун в микроскоп однажды, наблюдались диссипации энергии, размеры таких частиц порядка 1 мкм. Их постоянно ударяют молекулы жидкости и так как скорость маленькая, порядка скорости броуновской частицы, то количество ударов примерно компенсируется. Флуктуация числа ℓ в сопротивлении — как случилось изменение движения в сопротивлении, что на достаточно мощном вольтметре можно наблюдать.

1.3.2 Гамма распределение

Предельные случаи — распределения Гаусса и Пуассона; когда $n \gg 1$, $pn \gg 1$, то с хорошей точностью подходит аппроксимация Гауссова распределения. Чтобы перейти, нужно воспользоваться *формулой Стирлинга*:

$$n! \simeq \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \sqrt{2\pi n}, \quad n \gg 1,$$

мы ищем

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \cdot \left(\frac{n}{N}\right)^{-n-1/2} \cdot \left(\frac{N-n}{N}\right)^{-N+n-1/2} \cdot p^n q^{N-n} =$$

затем все эти степени загоняются в экспоненту

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \cdot \exp \left\{ - \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot \ln \frac{n}{N} - \left(N - n + \frac{1}{2} \right) \cdot \ln \frac{N-n}{N} + n \cdot \ln p + (N-n) \cdot \ln q \right\},$$

далее, так как $n = Np + \delta n$, будем использовать приближение $\delta n \ll \bar{n} = Np$, тогда после преобразований

$$P_N(\delta n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \cdot \frac{1}{\sqrt{pq}} \cdot \exp \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{\delta n^2}{Npq} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot \exp \left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{\delta n^2}{\sigma^2} \right),$$

то есть $\sigma = \sqrt{Npq}$.

Видно, что когда $\delta n \rightarrow 0$, вероятность максимальная, а когда отклоняется, она уменьшается.

1.3.3 Распределение Пуассона

09.09.05

Это второй предельный случай, здесь должно быть $N \gg 1$, $p \ll 1$, причём выполняется условие, что $N \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$, но $pN \rightarrow a$ — некоторая постоянная величина; тогда соответствующий бином распределения переходит к следующему распределению

$$P(n) = \frac{a^n}{n!} \cdot e^{-a}.$$

Как это получилось, рассмотрим

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot (N-(n-1)),$$

но так как n мало, то можно пренебречь и это всё $\simeq N^n$. Тогда

$$P(n) \simeq \frac{N^n p^n}{n!} \cdot (1-p)^{N-n} \simeq \frac{N^n p^n}{n!} \cdot (1-p)^N,$$

но поскольку

$$(1-p)^{Np/p} = \left((1-p)^{1/p} \right)^a \simeq e^{-a},$$

получаем ту формулу.

Иначе говоря, мы рассматриваем за a среднее число распадов в секунду: разбираем a на N промежутков времени до одной секунды, здесь распад либо реализуется, либо нет, его вероятность $p = a/N$, а малыми параметрами p^2, p^3, \dots пренебрегаем. Всего событий у нас N в секунду такого рода: есть распад, нет его. Дальше в пределе $N \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$, $Np = a$ происходит переход биномиального распределения в Пуассона.

Это же распределение будет на щите телефонной станции, если a — количество звонков в секунду и нужна вероятность N звонков.

Так, с предельными случаями мы разобрались и рассмотрим задачи для распределений Гаусса и Пуассона. Можно, например, сразу выписать ответ для среднего значения $\bar{n} = pN = a$, но можно и посчитать по-честному. Дальше $\sigma = \sqrt{Npq} = \sqrt{a}$ (поскольку $Np \rightarrow a$, а $q \rightarrow 1$) — стандартное отклонение.

Рассмотрим $S = k \cdot \ln W$ — называется *энтропией*, совпадает с определением энтропии в термодинамике, здесь она постулируется, а в статистической физике объясняется, в частности — почему должна возрастать: так как система переходит от состояния с меньшим количеством состояний к состоянию с большим количеством (и обратно происходить не может). Здесь W — число микросостояний, через которые может реализоваться данное макросостояние.

То, что в ящике будет слева и с права одинаково по $N/2$ частиц гораздо вероятнее, чем состояние $0|N$, уже для 80 частиц такое состояние не реализуется за несколько жизней вселенной.

Рассмотрим игральную кость: у неё есть грани 1 – 6, её подбрасывают и она обычно ложится на какую-то из них. Раскрасим, например, грани 1 2 в синий цвет, а 3 4 5 6 в зелёный, ясно, что зелёный таким образом будет реализоваться чаще, так как содержит большее количество микросостояний.

Наша вероятность попасть в левую или правую сторону — $1/2$, то же самое, что бросание монеты, а наш ящик — то же, что бросание n монет, только надо $p = q = 1/2$ и подбрасывать примерно раз в 1 мкс. Тут подводится философия, законы Морфия и тому подобное, нет равновероятных вещей.

При расчётах вам нужно будет уметь считать определённого вида интегралы, среди них будет такой:

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}.$$

Раз никто не знает как его вывести, приведём кратенький вывод, рассмотрим

$$J^2 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy,$$

делаем замену переменных $r^2 = x^2 + y^2$, то есть от Декартовой системы координат к полярной, элементарный объём тогда был $dx dy$, а в полярной системе это $dr r d\varphi$, соответственно

$$J^2 = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\alpha r^2} r dr d\varphi = 2\pi \cdot \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} d\left(\frac{r^2}{2}\right) = \frac{\pi}{\alpha} \cdot \int_0^{\infty} e^{-z} dz = \frac{\pi}{\alpha}$$

и, понятно, сам интеграл равняется корню этого.

Если нужно сосчитать интеграл вида

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot e^{-\alpha x^2} dx,$$

можно записать

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot e^{-\alpha x^2} dx = \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \sqrt{\pi/\alpha}.$$

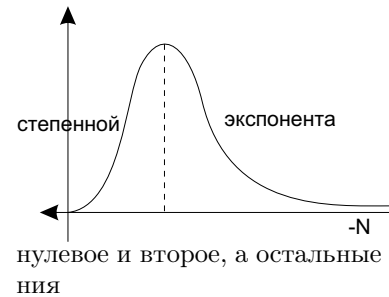
Теперь переходим к формуле Стирлинга, рассмотрим функции, которые называются *Гамма функциями*

$$\begin{aligned} N! &= \Gamma(N+1) \stackrel{def}{=} \int_0^{\infty} x^N e^{-x} dx = - \int_0^{\infty} x^N d(e^{-x}) = \\ &= -x^N e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} dx^N = N \cdot \int_0^{\infty} x^{N-1} e^{-x} dx = N \cdot \Gamma(N). \end{aligned}$$

Видно, что если мы ещё несколько понижений сделаем, то получится в итоге $N! = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots$. А теперь сосчитаем, чем равняется интеграл при большом значении N , вообще эти названия функций Гаусса нам не принципиальны. Надо понять, чему равняется интеграл при $N \rightarrow \infty$, как ведёт себя подынтегральная функция, это степенная функция и, соответственно,

$$N! = \text{площадь под графиком} = \int_0^{\infty} e^{N \ln x - x} dx =$$

рассмотрим $f(x) = N \ln x - x$, её производная $f'_x = \frac{N}{x} - 1$, приравняем нулю, то есть найдём точку максимума — $x_0 = N$, разложим её в ряд Тейлора в этой точке: $f''_{xx} = N/x_0^2 = -1/N$



$$\simeq \int_0^{\infty} e^{f(x_0) + f''(x_0) \cdot (x-x_0)^2/2 + \dots} d(x-x_0),$$

оказывается, что при больших N остальными слагаемыми можно пренебречь, берём нулевое и второе, а остальные малы по сравнению с ними. Подставляем значения

$$N! = e^{N \ln N - N} \cdot \int_{-N}^{\infty} e^{-y^2/2N} dy =$$

далее величина $x_0 = N \gg 1$, если продолжить интегрирование до $-\infty$, то, понятно, левая часть будет мала по сравнению с правой (видно на графике) и мы получаем

$$= \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot \sqrt{2\pi N}$$

— формула Стирлинга. У нас $y^2/2N \sim 1$ и интеграл принимает максимальное значение при $y \sim \sqrt{N}$.

Глава 2

Распределение молекул идеального газа

Когда у нас имеется распределение большого числа молекул, необходимо знать распределение частиц по энергиям; зная, мы можем вычислить распределения по скоростям и решить задачу, получить уравнение состояния для термодинамики и обосновать её начала.

2.1 Квантовое описание частиц

Когда мы рассматриваем макросостояние, мы должны знать, какое число микросостояний соответствует данному макросостоянию. Поэтому в первую очередь нам нужно знать какие состояния может принимать частица, раньше в ящике частица могла находиться в двух состояниях — слева и справа, теперь — в том или ином энергетическом состоянии.

Нужно записать уравнение Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{p^2}{2m} \nabla^2 \Psi,$$

это задача о потенциальной яме с бесконечными стенками и одна частица в ящике. На границе волновая функция должна $\Psi = 0$. Мы эту задачу решали, m — масса частицы, \hbar — постоянная Планка,

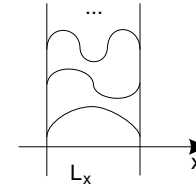
$$\Psi = A \cdot e^{-i \cdot \varepsilon t / \hbar} \cdot \sin \frac{\pi j_x}{L_x} \cdot x \cdot \sin \frac{\pi j_y}{L_x} \cdot y \cdot \sin \frac{\pi j_z}{L_x} \cdot z,$$

если мы это решим, подставив в уравнение, продифференцируем по t , то получим.

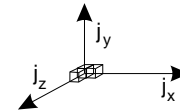
Итак, делаем подстановку

$$\varepsilon_{max} = \frac{h^2}{8m} \cdot \left(\frac{j_x^2}{L_x^2} + \frac{j_y^2}{L_y^2} + \frac{j_z^2}{L_z^2} \right)$$

— энергетический спектр. j_x , j_y и j_z изменяются независимо и соответствующие энергии меняются так же, если рассмотрим одномерный случай, то выглядит это так:



Пусть энергия $\varepsilon < E$:



мы рассматриваем кубики энергии $1 \times 1 \times 1$, получаем следующее уравнение сферы

$$\left(\frac{j_x^2}{L_x^2} + \frac{j_y^2}{L_y^2} + \frac{j_z^2}{L_z^2} \right).$$

$L_x = L_y = L_z$, ε — максимальное число и все состояния внутри сферы имеют значения энергии $< W$. Теперь нужно сосчитать радиус сферы E : состояния $\varepsilon < \varepsilon_{max}$ и так как j_x , j_y и j_z принимают только целые значения и отрицательные дают то же, поэтому надо взять только положительные, то есть берём одну восьмую

$$W = \frac{4}{3} \cdot \pi E^3 \cdot \frac{1}{8} = \frac{4\pi L^3}{3h^3} \cdot (2m\varepsilon_{max})^{3/2}.$$

Теперь, у нас есть

$$\varepsilon_{max} = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot (j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot R^2,$$

ищем радиус сферы и подставляем туда и $\varepsilon_{max} < \varepsilon < \varepsilon_{max} + d\varepsilon$, берём дифференциал

$$dW = \frac{2\pi V}{h^3} \cdot (2m)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

— соответствует энергетическому состоянию.

Ясно, что эту формулу можно написать и из общих размышлений, в классике есть соотношение неопределённости $\Delta p \Delta x \sim h$, это означает, что реально в квантовой механике не бесконечное количество состояний, а это кубики площадью $\Delta p \Delta x$ и в трёхмерном случае число состояний

$$dW = d^3 \vec{p} d^3 \vec{r} / h,$$

где $\Delta p \Delta x / h \sim 1$. Мы должны для $dp_x dp_y dp_z dx dy dz / h^3 = dW$, чтобы в пределе получить классические частицы, составить пакет с импульсом и координатами, этот пакет порядка x и порядка \hbar , надо полный объём разделить на h

$$\frac{dp dx}{h} = dW.$$

Понятно, что $dx dy dz = dV$, если записать

$$dp_x dp_y dp_z = \sin \theta d\theta d\varphi p^2 dp,$$

то для различных углов

$$\sin \theta d\theta d\varphi = 2\pi,$$

а $p^2 dp \rightarrow p^2 / 2m = \varepsilon$. Такие эвристические рассуждения, основанные на соотношении неопределённости, дают тот же результат

$$\frac{dp_x dx}{h} \cdot \frac{dp_y dy}{h} \cdot \frac{dp_z dz}{h} = dW.$$

Мы получили энергетические уровни, но одной и той же концепции может соответствовать несколько состояний. При соударении частиц происходят переходы и возможно некоторое распределение частиц по этим уровням, его и надо найти. Если у нас имеется N частиц, то они таким образом рассядутся по уровням, чтобы соответствовать наименьшей энергии. Если одна частица пошла вправо, другая вниз, то распределение будет другим, таких возможностей много.

Разобьём всю ось на отдельные энергетические ящички, возьмём его маленьким, так, что изменение мало по сравнению с ε_i . В этом энергетическом зазоре — N_i частиц и ещё возможно различное число уровней, может быть несколько уровней — q_i в промежутке. Ясно, что реализация такого распределения будет соответствовать максимальному числу состояний, через которое реализуется. Если возьмём интервал достаточно широким, $N \gg 1$ и $q \gg 1$, понятно. Это надо по техническим причинам.

Итак, для такого распределения реализуется максимальное число состояний, на практике оно и будет. Теперь как подсчитать число состояний? Если мы имеем дело с бозонами (у которых целый спин), фермионами (спин — 1/2) или классическими частицами, всё кардинально меняется. Рассмотрим:

1. Классические частицы, обозначим их через a и b , можем рассадить по уровням $q_i = 3$, $N_i = 2$ — наша задача. Могут быть случаи

ab				ab				ab
a	b		a		b		a	b
b	a		b		a		b	a

то есть всего $W = 9$ случаев.

2. Если имеем дело с бозонами, это квантовые частицы и они не различимы и для них следующие состояния

xx				xx				xx
x	x		x		x		x	x

то есть $W = 6$.

3. У фермионов не может быть две частицы посаженных вместе, тогда, понятно, $W = 3$.

Видно, что в зависимости от типа частиц, число реализаций отличается.

Начнём решать с квантовой статистики.

2.2 Распределение Бозе-Эйнштейна

Мы ввели разбиение пространства на неравновеликие энергетические ящички и равновеликие ячейки. Пусть в i -ом энергетическом ящичке с энергией ε_i содержится q_i ячеек и N_i частиц. Спрашивается, сколько существует распределений N_i бозонов по q_i ячейкам i -го ящичка? Рассмотрим

1	2	3	...	q_i
x ... x	x		...	x x

чему равняется W_i хотим понять, как можно реализовать всевозможные состояния? У нас существует N_i частиц и $(q_i - 1)$ внутренних стенок, всевозможных перестановок всего этого вместе будет $(N_i + q_i - 1)!$, но стенки и частицы у нас одинаковые, поэтому следует разделить на перестановки самих стенок и частиц, то есть всё вместе это

$$W_i = \frac{(N_i + q_i - 1)!}{N_i! \cdot (q_i - 1)!}.$$

15.09.05

Допустим в одном ящичке два состояния, в другом — три, тогда всего состояний будет $2 \cdot 3$ (когда первый ящик в первом состоянии, второй может

быть в трёх, и так же, когда первый ящик во втором состоянии), эти два ящика легко можно обобщить. Итак, мы посчитали полное количество возможных состояний, это

$$W = \prod_i \frac{(N_i + q_i - 1)!}{N_i! \cdot (q_i - 1)!}.$$

Следующий шаг: число микросостояний зависит от N^3 и надо выбрать такое распределение, в котором число состояний было бы максимальным. Исследуем функцию на экстремум как $W = W(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$. Мы рассматриваем замкнутую систему, то есть полное число частиц должно сохраняться, закон сохранения частиц: $\sum_i N_i = N$ и второе — закон сохранения энергии: $\sum_i N_i \cdot \varepsilon_i = U$.

У нас есть три уравнения и нужен условный экстремум $W = W(N_i)$, решим эту математическую задачу через метод *неопределённых множителей Лагранжа*, будем искать безусловный экстремум другой функции, для этого рассмотрим функцию

$$S = k \cdot \ln W, \text{ где } k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг./град. — постоянная Больцмана,}$$

с ней проще работать и называется она *энтропией*. Если макросостояние реализуется через большое количество микросостояний, то энтропия большая и наоборот. Часто используют выражение не для энтропии, а для энтропии безразмерных величин, то есть просто $\ln W$ в единицах постоянной Больцмана.

Будем искать экстремум функции

$$\Phi = \sigma + \alpha N - \beta U,$$

где $N = \sum_i N_i$, $\sigma = \ln W$ и $U = \sum_i N_i \cdot \varepsilon_i$. Здесь введено два множителя Лагранжа, они найдутся из двух дополнительных условий. Распишем всё фактически через формулу Стирлинга и пренебрежём первым членом, так как эта формула для больших переменных; итак, у нас

$$\Phi = \sum_i \ln \frac{(N_i + q_i)!}{N_i! \cdot q_i!} + \alpha \cdot \sum_i N_i - \beta \cdot \sum_i N_i \cdot \varepsilon_i$$

и условие, что $\partial\Phi/\partial N_i = 0$ даёт нам уравнение на числа N_i . По формуле Стирлинга

$$N_i! = \left(\frac{N_i}{e}\right)^{N_i} \cdot \sqrt{2\pi N_i},$$

а у нас входит логарифм соответствующего факториала, это будет

$$\ln N_i! = N_i \cdot \ln N_i - N_i + \ln \sqrt{2\pi N_i}.$$

Видим, что каждое последующее число много больше предыдущего, N_i большое число, поэтому членом $\ln \sqrt{2\pi N_i}$ пренебрегаем и подставляем в разложение

факторизуемой функции:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} &= \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \left[\ln [(N_i + q_i)!] - \ln [N_i!] - \ln [q_i!] + \alpha N_i - \beta N_i \varepsilon_i \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i \left[(N_i + q_i) \cdot \ln (N_i + q_i) - (N_i + q_i) - N_i \cdot \ln N_i + N_i - \right. \\ &\quad \left. - q_i \cdot \ln q_i! + q_i + \alpha N_i - \beta N_i \varepsilon_i \right] = \ln (N_i + q_i) + \frac{N_i + q_i}{N_i + q_i} - \ln N_i - 1 + \alpha - \beta \varepsilon_i = \\ &= \ln (N_i + q_i) - \ln N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0. \end{aligned}$$

Решим это уравнение, это алгебраическое уравнение, оно достаточно простое, вытаскивается коэффициент и находится

$$N_i = \frac{q_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1},$$

вот такое распределение для бозонов в энергетическом ящике. Число состояний пропорционально числу частиц, а энергия такая.

Распределение Бозе-Эйнштейна и два условия записываются в систему, таким образом

$$\sum_i \frac{q_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} = N$$

и закон сохранения энергии

$$\sum_i \frac{q_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} = U,$$

всё это вместе и есть распределение. Здесь фигурируют две константы и соответствующие два уравнения на них, подставляем и получаем распределение числа частиц по энергетическим уровням. $\beta = 1/kT$, где k — постоянная Больцмана, а T — температура, вот так связаны константы, а $\alpha = \mu/kT$ — физическая характеристика типа энтропии, которая определяет состояние системы, μ — *химический потенциал*.

2.3 Распределение Ферми-Дирака

Рассмотрим один энергетический ящик и в нём различные ячейки, которые как-то могут быть заполнены, всего в ящике — N_i частиц, q_i ячеек и ε_i — энергия в ячейке. Дальше надо понять сколько существует различных микросостояний, через которые могут реализоваться состояния данного ящика (дальше из [Румен, пар. 34]).

Рассмотрим i -ый энергетический „ящик“ с числом ячеек q_i и числом частиц N_i (согласно принципу Паули имеем $N_i \leq q_i$). Так как частицы неразличимы,

то разные способы отличаются друг от друга только тем, какие ячейки заняты одной частицей и какие ячейка свободны, или, иначе говоря, перестановками пустых ячеек с занятыми. Зафиксировав такое распределение, проделаем всевозможные несущественные, не дающие новых способов распределения, перестановки N_i занятых ячеек между собой и $q_i - N_i$ пустых ячеек между собой. Проделав эти перестановки, мы получим в результате полное число способов размещения частиц

$$\frac{q_i!}{N_i! \cdot (q_i - N_i)!} = W_i$$

— полное число состояний.

И далее нужно посчитать различные состояния всей системы, то есть $W = \prod_i W_i$. Нам нужно найти, где у этой функции образуется максимум, для этого мы введём функцию $\ln W$, ищем её безусловный максимум, при этом сохраняется количество частиц и полная энергия. Введём также условный экстремум введённой функции методом неопределённых множителей Лагранжа, который строится по тому же принципу:

$$\Phi = \sigma + \alpha N - \beta U,$$

далее мы должны взять производную $\partial\Phi/\partial N_i = 0$ и получить следующее уравнение, расписав фактически по формуле Стирлинга:

$$-\ln N_i + \ln(q_i - N_i) + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0,$$

это уравнение походит на предыдущие и мы находим

$$N_i = \frac{q_i}{e^{-\alpha + \beta\varepsilon_i} + 1},$$

вместе с условиями

$$\sum_i \frac{q_i}{e^{-\alpha + \beta\varepsilon_i} + 1} = N \text{ и } \sum_i \frac{\varepsilon_i q_i}{e^{-\alpha + \beta\varepsilon_i} + 1} = U$$

— распределение Ферми-Дирака.

Смысл констант α и β тот же самый, что было в статистике Бозе-Эйнштейна. Этот метод Лагранжа вы наверняка проходили в курсе математического анализа, его можно найти в книжке Промин, Рыбкин „Статистическая физика“.

2.4 Распределение Максвелла-Больцмана

У нас имеются N частиц в сосуде, рассмотрим сколько существует различных состояний, если мы не будем конкретизировать частицы по ячейкам, а рассмотрим только как энергетические уровни в различных ящичках отличаются. То есть пусть $1, 2, \dots, N$ — ящики, перестановок всего $N!$, а W_i — число

состояний, при котором меняется число частиц в том или ином ящике, то есть просто $N!/\prod_i N_i! = \tilde{W}$.

Далее нужно понять, если будем переставлять определённое количество частиц в определённом ящике, то сколько получится различных состояний. Пусть q_i ячеек, первую частицу можем посадить в любую, то есть q_i возможностей, вторую также и, соответственно, для N_i частиц будет $q_i^{N_i}$ — перестановки частиц по энергетическим ячейкам.

И тогда полное число

$$W = \tilde{W} \cdot \prod_i q_i^{N_i} = N! \cdot \prod_i \frac{q_i^{N_i}}{N_i!}.$$

Считаем экстремум функции $\sigma = \ln W$, опять введённая функции с коэффициентами Лагранжа

$$\Phi = \ln W + \alpha \cdot \sum_i N_i - \beta \cdot \sum_i \varepsilon_i N_i$$

и вычисляем безусловный экстремум для неё, то есть мы должны посчитать производную по N_i , в максимуме она равна нулю, то есть

$$\partial\Phi/\partial N_i = \ln q_i - \ln N_i + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0.$$

Решаем это уравнение и получается следующий ответ: распределение для классических частиц Максвелла-Больцмана

$$\begin{cases} N_i &= q_i e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}, \\ N &= e^\alpha \cdot \sum_i q_i \cdot e^{\beta\varepsilon_i} \text{ (закон сохранения числа частиц),} \\ U &= e^\alpha \cdot \sum_i \varepsilon_i q_i e^{-\beta\varepsilon_i} \text{ (закон сохранения энергии).} \end{cases}$$

Теперь, если мы сравним этим распределения, то заметим, что первое и второе переходит в третье, если мы можем пренебречь единицей в знаменателе; то есть когда $e^{-\alpha + \beta\varepsilon_i} \gg 1$ — условие перехода квантового распределения в классическое. Квантовая статистика является точной, а классическая приближённой, можно пользоваться когда выполняется это условие.

Рассмотрим $n_i = N_i/q_i = e^{\alpha - \beta\varepsilon_i} \ll 1$ (должно быть), это означает, что у нас есть разреженный газ, поскольку частицы находятся на большом расстоянии друг от друга, следовательно одна частица в одном месте, другая в другом и мы можем пронумеровать, вот условие перехода.

Если нам нужно оценить количественно, плотность или объём, то мы должны как-то посчитать эти величины. Раз условие это выполняется для любой энергии, это эквивалентно условию $e^{-\alpha} \gg 1$ или другая форма записи $e^\alpha \ll 1$. И далее нам нужно посчитать эти величины, то есть при каких макро-характеристиках это выполняется

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i q_i \cdot e^{-\beta\varepsilon_i}} \ll 1,$$

где $\beta = 1/kT$. Посчитаем, чему это равняется, для этого рассмотрим ящик, пусть у него объём V , количество частиц N и температура T заданы, при таком условии мы можем пользоваться не квантовой статистикой, а классической; тогда оценим величину $\sum_i q_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}$.

Здесь входит параметр — число уровней внутренних состояний, мы возьмём элемент $V d^3r$ и элемент импульса d^3p — объём фазового пространства, нужно поделить на одно состояние из соотношения неопределённости, которое переходит в h^3 , $\varepsilon_i \rightarrow \vec{p}^2/8m$. Но сумму надо заменить на интеграл (вы знаете, что символ Σ это искажённый символ \int), это сумма даёт

$$\sum_i q_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i} \simeq \frac{1}{h^3} \cdot \int \exp\left(\frac{-p^2}{2m} \cdot \frac{1}{kT}\right) d^3r d^3p =$$

интегрируем элемент по координатам, $d^3r \rightarrow V$

$$\begin{aligned} &= \frac{V}{h^3} \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x/2mkT} dp_x\right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_y/2mkT} dp_y\right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_z/2mkT} dp_z\right) = \\ &= V \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

то есть

$$e^\alpha = \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1.$$

Чтобы пользоваться классической статистикой, необходимо чтобы выполнялось это условие, то есть это соотношение малой плотности, большой массы и высокой температуры.

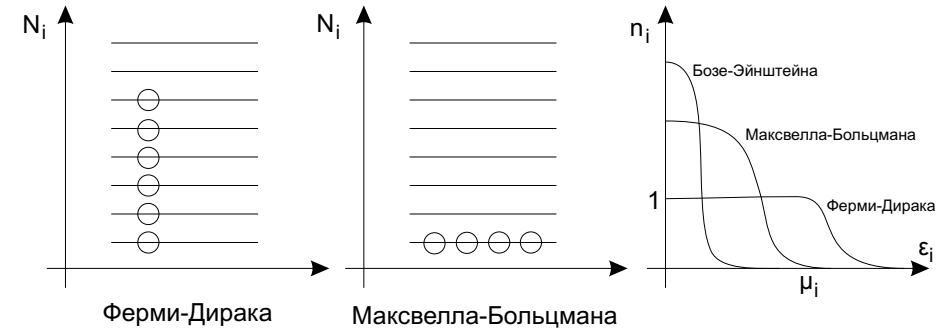
Далее мы сделаем оценку конкретной величины для молекулы воздуха: $N/V = 10^{19} \frac{1}{\text{см}^3}$, у которого $m = 10^{-23}$ гр, подставляем в формулу и оказывается $T \gg 10^{-1} \text{К}$, а комнатная — 300 К, это значит, что классической статистикой можно пользоваться до 10^{-1} К, почти всегда.

Если мы рассмотрим электрон, его $m = 10^{-22}$ гр., а у фотонов $mc^2 = h\nu$ — частота света, откуда $m = h\nu/c^2 \simeq 10^{-29}$ гр. и оказывается, мы можем переходить к классической статистике, если $T \gg 10^4 \sim 10^6 \text{К}$. У нас известно $p^2/2m \sim kT$, мы знаем, что импульс с длиной волны де Бройля связаны соотношением

$$p = \frac{\hbar \cdot 2\pi}{\lambda_{\text{Дебр.}}}$$

откуда $\ell = (V/N)^{1/3}$, если выразить через расстояние между частицами, мы получим $\lambda_{\text{Дебр.}} \ll \ell$ — расстояние между частицами, то есть нет квантовой сцепки через волну де Бройля.

Как выглядит конкретное распределение при температуре: пусть $T \rightarrow 0$, тогда соответствующий график распределения выглядит следующим образом:



$$\frac{N_i}{q_i} = \frac{1}{e^{-(\mu+\varepsilon_i)/kT} + 1}.$$

Глава 3

Идеальный газ в классическом приближении

3.1 Распределение Максвелла

Мы используем распределение Максвелла-Больцмана, как частица распределена по уровням определяется соответствующей формулой, а нам надо понять как зависит число попадания частиц в тот или иной интервал скоростей. Мы рассматривали через суммирование с коэффициентами $\alpha = \mu/kT$, $\beta = 1/kT$, по-другому — обозначим экспоненту через нормировочный блок, то есть отнормируем $q_i = d^3\vec{r} d^3\vec{p}/h^3$ и обозначим $N_i = dN$, дальше $\sum_i p^2/2m$ — энергия и заменяем сумму на интеграл.

Верхняя формула перейдёт в следующее выражение

$$dN = e^\alpha \cdot e^{-p^2/2mkT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz,$$

здесь мы записали кинетическую энергию, но можно и потенциальную добавить

$$dN = e^\alpha \cdot e^{-p^2/2mkT - U(\vec{r})/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz,$$

число частиц, попадающих в фазовое пространство — dN , то есть $dW = dN/N$ и полностью эта вероятность

$$dW = \frac{e^\alpha}{N} \cdot e^{-p^2/2mkT - U(\vec{r})/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz.$$

Но полная вероятность должна быть равна единице, это означает, что вероятность

$$dW = \frac{e^{-p^2/2mkT - U(\vec{r})/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\int e^{-p^2/2mkT - U(\vec{r})/kT} dp_x dp_y dp_z dx dy dz},$$

эту формулу мы можем записать через импульс, поскольку $\varepsilon_i = p^2/2m + U(\vec{r})$.

Пусть $U = 0$, то есть мы пренебрегаем U в выражении, всё сокращаем и для распределения по импульсам

$$dW(p_x, p_y, p_z) \sim \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z,$$

в знаменателе нужен нормировочный блок, то есть мы должны домножить на $(1/2\pi kTm)^{3/2}$; если нас интересует только по p_x , то

$$dW(p_x) = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{1/2} \cdot e^{-p_x^2/2mkT} dp_x.$$

А если переходим к скоростям, то поскольку $p_x = mv_x$,

$$dW(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x.$$

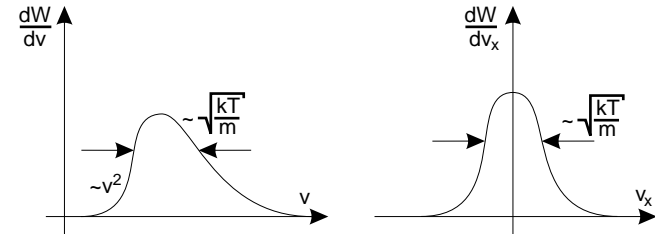
Мы можем записать разложение распределения как

$$dp_x dp_y dp_z = m^3 dv_x dv_y dv_z$$

— элемент объёма пространства импульсов, это в Декартовой системе координат, а в полярной будет $v^2 \cdot \sin\theta d\theta d\varphi dv_x$; соответственно, если нас интересует распределение по модулю скорости, мы должны проинтегрировать по углам, это даст 4π и целиком

$$dW(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv.$$

Итак, мы нашли распределение вероятностей по скоростям, для модуля вероятности пропорциональному v^2 графики такие:



Чем меньше температура, тем уже размер колокольчика и выше пик, где самая вероятная скорость; нетрудно её посчитать, надо взять производную и приравнять нулю, в результате $v_{в.} = \sqrt{2kT/m}$. Посчитаем также среднюю

$$\bar{v} = \int_0^\infty v dW(v) = \sqrt{8kT/m}$$

и среднюю квадратичную скорости

$$\bar{v}^2 = \int_0^\infty v^2 dW(v) = 3kT/m.$$

Мы можем посчитать среднюю

$$\bar{U} = Nm\bar{v}^2/2 = \frac{3}{2} \cdot NkT = \frac{3}{2} \cdot \nu RT,$$

где $\nu = N/N_A = 6 \cdot 10^{23}$ шт. — количество вещества, мы получили колорическое уравнение

$$U = \nu \frac{3}{2} kT.$$

Колебания и вращения мы не рассматривали, для одноатомного газа они и не существуют. Мы посчитали внутреннюю энергию $U = \frac{3}{2}NkT$, ввели число Авогадро и получили $U = \frac{3}{2}\nu RT$, где $\nu = N/N_A$. Если посмотреть в таблице Минделеева, то всегда в одном моле находится N_A молекул, R — это *универсальная газовая постоянная* и $R = N_A \cdot k$.

Если температура задана, этим определена и энергия системы; если передадим некоторое число тепла не совершая работы, увеличим внутреннюю энергию, введём переменную

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

— *молярная теплоёмкость газа*.

Теперь мы можем узнать как связаны с энергией давление и температура. Рассмотрим стенку и нам надо вычислить какое давление рассматриваемый газ обеспечивает на неё. Импульс передаваемый стенке — $F \delta t$, где δt — временной интервал. Далее, силу мы можем записать через давление: $PS \delta t$, а с другой стороны, каждая молекула, подлетающая к стенке со скоростью v_x , передаёт импульс $2mv_x$, а полное их количество: $N dw(v_x)$. Но долетят не все, только с расстояния не больше $v_x \delta t$, то есть размер участка, с которого долетят: $Sv_x \delta t$, разделим этот объём на полный и получим вероятность. Теперь просуммируем по всевозможным скоростям, для этого возьмём интеграл

$$\int_0^\infty p \cdot \frac{Sv_x \delta t}{V} \cdot N dw(v_x) = N \cdot \int_{-\infty}^\infty mv_x^2 dw(v_x) \cdot S \frac{\delta t}{V}$$

(нет двойки, поскольку берём интеграл от $-\infty$), но $m\bar{v}_x^2/2 = kT/2$, следовательно

$$PS \delta t = NkTS \delta t / V$$

и мы получаем выражение для давления

$$\boxed{P = N k T / V} \text{ или } \boxed{P V = N k T}$$

— *уравнение Клапейрона-Менделеева*.

Таким образом мы получили распределение по энергиям, из него по скоростям и уравнение состояния, связывающее давление и объём с температурой.

3.1.1 Другой вывод распределения Максвелла

Мы использовали метод энергетических ячеек, впервые же оно было получено другим способом.

Нам надо получить $dw(v_x, v_y, v_z)$; ясно, что все направления эквивалентны, так как рассматриваемый газ без силовых полей, поэтому представим в виде

$$dw(v_x, v_y, v_z) = g(v) dv_x dv_y dv_z$$

и чем больше скоростной интервал, тем больше частиц туда попадает. Распишем через объёмы

$$dw(v_x) \cdot dw(v_y) \cdot dw(v_z) =$$

их расстояния должны быть одинаковыми, поэтому

$$= f(v_x) dv_x \cdot f(v_y) dv_y \cdot f(v_z) dv_z,$$

сравнивая с $g(v) dv_x dv_y dv_z$ мы получаем, что

$$g(v) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z),$$

логарифмируя и дифференцируя по v_x , мы получаем

$$\frac{1}{g(v)} \cdot \frac{\partial g}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{f(v_x)} \cdot \frac{\partial f}{\partial v_x},$$

но мы знаем, что $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, то есть получаем, что $\partial v / \partial v_x = v_x / v$, поэтому

$$\frac{1}{vg(v)} \cdot \frac{\partial g(v)}{\partial v} = \frac{1}{v_x \cdot f(v_x)} \cdot \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x},$$

когда левые и правые части могут иметь одно и то же значение? Когда они будут константами, так как зависят от разных переменных, обозначим эту константу за $-\gamma$, тогда $\partial f / f = -\gamma dv_x^2$ и получаем

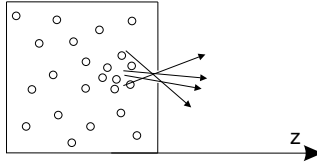
$$f(v_x) = A \cdot e^{-\gamma v_x^2}.$$

Далее мы можем всё посчитать, а ответ мы знаем: $P = nkT$, поэтому берём

$$\gamma = \frac{m}{2kT}.$$

3.1.2 Распределение частиц по скоростям в молекулярном пучке

Пусть имеется пучок частиц, вылетающий из маленькой дырочки площадью $S_{\text{пл.}}$ из некоторого объёма по направлению, которое соответствует оси z :



Предположим, что дырочка маленькая (по сравнению с длиной волны) и частицы не меняя скорости вылетают наружу, мы должны посчитать количество вылетающих за единицу времени:

$$dN(\vec{v}) = S_{\text{пл.}} \cdot N d w(\vec{v}).$$

Но вылетают только те, что находятся от дырочки не далее, чем на расстоянии $v_z \delta t$, то есть весь их объём: $S_{\text{пл.}} v_z \delta t$; делим на весь объём, получаем вероятность и всё вместе с учётом распределения Максвелла

$$dN(\vec{v}) = N \cdot \frac{S_{\text{пл.}} v_z}{V} \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2 dv,$$

переходим в полярную систему и получаем ответ.

3.2 Распределение Больцмана

Мы считали, что потенциальная энергия равна нулю и получили распределение Максвелла, а теперь другая задача, рассчитаем распределение в пространстве. Если нас интересует распределение не по скорости, а по координатам, мы интегрируем

$$d w(\vec{r}) = A \cdot e^{-U(\vec{r})/kT} d^3 \vec{r}.$$

Рассмотрим распределение газа в поле тяжести рис. 3.1, в этом случае распределение частиц

$$\frac{N \partial w(z)}{S_{\text{пл.}} dz} = n(z) = A \cdot e^{-mgz/kT},$$

всё что нужно засунули в A , это и будет плотность, то есть

$$n(z) = n_0 \cdot e^{-mgz/kT}, \quad p(z) = p(0) \cdot e^{-mgz/kT}$$

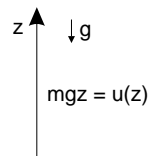


Рис. 3.1: Поле тяжести

— параметрические формулы.

Есть другой метод: рассмотрим слой газа толщиной dz , на него действует $n S_{\text{пл.}} dz mg$ — сила со стороны поля тяжести. Она уравнивается тем, что снизу есть давление $P(z)$, а сверху $P(z) - dP$, поэтому

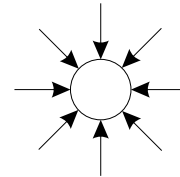
$$n S_{\text{пл.}} mg dz = -S_{\text{пл.}} dP,$$

далее мы знаем, что $P = nkT$, а температура постоянная, отсюда

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz \Rightarrow n = n(0) \cdot e^{-mgz/kT}.$$

3.2.1 Утечка атмосферы планеты

Мы рассматривали случай, когда есть только поле тяжести направленное вниз, на самом деле оно выглядит так как на рис. 3.2, то есть зависит от расстояния до центра Земли. Если учесть эффект сферичности, то распределение потенциала выглядит следующим образом (по всем направлениям одинаково, зависит только от расстояния \vec{r})



$$U(\vec{r}) = -\gamma \cdot \frac{Mm}{r},$$

где M — масса Земли или просто планеты; можно выразить

Рис. 3.2: Поле тяжести

$$U(\vec{r}) = -mg \frac{R_{\text{пл.}}^2}{r}.$$

Запишем вероятность от радиуса

$$d w(\vec{r}) = A \cdot e^{-mgR_{\text{пл.}}^2/kTr} \cdot r^2 dr,$$

где $r^2 dr$ — элемент объёма в сферической системе координат; всё это — вероятность того, что мы обнаружим частицу на расстоянии r от планеты в элементе dr .

Если попробовать сосчитать, чему равняется нормировочный элемент, ничего хорошего не получится; так, возьмём интеграл по всему объёму:

$$A^{-1} = \int_0^\infty e^{-mgR_{\text{пл.}}^2/kTr} r^2 dr,$$

показатель экспоненты стремится к нулю, а $r^2 dr$ — объём сферы и это всё стремится к бесконечности. Таким образом, атмосфера находится не в стационарном состоянии, происходит истечение атмосферы в космическое пространство.

Мы знаем, что чтобы тело оторвалось от Земли и улетело на бесконечность,

нужно чтобы его скорость была больше второй космической, но если мы рассмотрим распределение по скоростям рис. 3.3, то увидим, что всегда существуют такие частицы.

$\bar{v} \sim \sqrt{kT/m}$, поэтому для таких элементов как водород или гелий, поскольку у них масса мала, для них процесс истечения довольно быстрый, поэтому на Земле их и нет. У Луны своя масса маленькая, поэтому процессы идут гораздо быстрее и атмосфера вообще отсутствует.

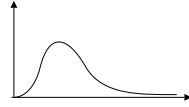


Рис. 3.3: Распределение по скоростям

3.3 Макроскопическая характеристика газа

Используем отработанные методы вычисления средних величин, важную роль играет вычисление статистической суммы. В случае распределение Максвелла-Больцмана мы получили, что

$$N_i = q_i \cdot e^{\alpha - \beta \varepsilon_i},$$

где $\alpha = \mu/kT$ и $\beta = 1/kT$, k — постоянная Больцмана, T — температура и μ — химический потенциал. Ясно, что можно воспроизвести как нормировочный коэффициент и продолжить

$$N_i = N \cdot \frac{q_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i q_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{N q_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}}{z}, \quad (3.3.1)$$

где

$$z = \sum_i q_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}$$

— это выражение носит название *статистической суммы*.

Найдём её связь с e^α , для этого просуммируем распределение Максвелла-Больцмана

$$N = \sum_i N_i = e^\alpha \cdot \left(\sum_i q_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT} \right) = e^\alpha \cdot z,$$

нетрудно понять, как она связана: $e^\alpha = N/z$, а зная её, можем сразу определить химический потенциал

$$\mu = kT \ln(N/z).$$

Если мы знаем распределение по энергетическим уровням, то можем всё считать.

Как связана энергия со статистической суммой? Мы знаем, что энергия $U = \sum_i \varepsilon_i N_i$ — суммируем по всем энергиям ящика, распишем

$$U = N \cdot \frac{\sum_i q_i \varepsilon_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i q_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}} = -N \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \cdot \ln \left(\sum_i q_i \cdot e^{-\beta \varepsilon_i} \right) = NkT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln z,$$

поскольку

$$d\beta = d \left(\frac{1}{kT} \right) = -\frac{1}{kT^2} dT.$$

То есть зная статическую суммы можем сразу посчитать и энергию U .

3.3.1 Связь давления и внутренней энергии

Мы знаем, что энергия частиц помещённых в ящик состоит из трёх частей: $\varepsilon_i = \varepsilon_{ix} + \varepsilon_{iy} + \varepsilon_{iz}$ и вспомним, что

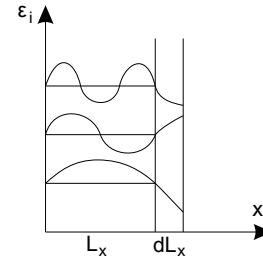
$$\varepsilon_{ix} = \frac{h^2}{8mL_x^2} \cdot j_x^2,$$

где j_x — квантовое число, которое пробегает 1, 2, ... — целые числа, L_x — размер ящика.

Что будет, если мы начнём отодвигать одну стенку? Имеет место изменение энергии

$$d\varepsilon_{ix} = \frac{\partial \varepsilon_{ix}}{\partial L_x} dL_x = -\frac{2\varepsilon_{ix}}{L_x} dL_x.$$

На стенку действует сила со стороны частиц, так и трактуем: $d\varepsilon_{ix} = -f_{ix} dL_x$, за счёт работы изменяется энергия частиц. Допустим, в ящике с газом отодвинули стенку на dx , тогда изменится энергия газа системы



$$dU = \sum_i N_i d\varepsilon_i = \sum_i N_i \cdot \frac{\partial \varepsilon_{ix}}{\partial L_x} dL_x =$$

(по-другому можем трактовать, если площадь считать $S_{пл.}$, а силу $F = P \cdot S_{пл.}$)

$$= -F dL_x = -PL_y L_z dL_x.$$

Осталось подставить выражение $\partial \varepsilon_{ix} / \partial L_x$ и мы получаем

$$dU = \sum_i \left(-\frac{2N_i \varepsilon_{ix}}{L_x} \right) dL_x = -2 \frac{U_x}{L_x} dL_x =$$

($N_i \varepsilon_i$ — полная энергия частиц, поскольку все направления эквивалентны, то $U_x = U_y = U_z = U/3$)

$$= -\frac{2}{3} \cdot \frac{U}{L_x} dL_x,$$

из цепочки выбираем последнее слагаемое и $-PL_y L_z dL_x$, они равны, то есть $PV = \frac{2}{3}U$.

Теперь, поскольку внутренняя энергия равна $\frac{3}{2}NkT$, получим $PV = NkT$. В свою очередь $\varepsilon = p^2/2m$ и по линейному закону выражение получилось бы другое: $PV = \frac{1}{3}U$ — так выглядит для фотонного газа.

Свяжем всё это со статистической суммой, в качестве правой части возьмём $-PL_yL_z dL_x$, давление

$$P = - \sum_i N_i \frac{d\varepsilon_i}{L_yL_z dL_x} =$$

теперь, $L_yL_z dL_x = dV$ — элемент объёма, вместо N_i мы подставляем её значение из (3.3.1) на стр. 33, получается

$$= -N \cdot \frac{\sum_i q_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot d\varepsilon_i/dV}{\sum_i q_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}} \cdot \frac{kT}{kT} = NkT \frac{\partial}{\partial V} \ln z,$$

где z — статическая сумма; итого

$$P = NkT \frac{\partial}{\partial V} \ln z.$$

Возникает вопрос: каким образом при этом изменяется энтропия? Рассмотрим классический газ, можно через распределение Максвелла-Больцмана, но можно поступить и так: выпишем для квантового газа, а затем перейдём к классическому пределу, при определённых условиях он происходит. За одно нам понадобится выражение энтропии для квантового газа.

Я напомню, что когда мы рассчитывали квантовую статистику Бозе-Эйнштейна, то для энтропии мы получили следующее выражение: $S/k = \sigma = \ln W$, где за W надо для равновесия выбрать максимальное значение и мы нашли

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i [(N_i + q_i) \cdot \ln(N_i + q_i) - N_i \cdot \ln N_i - q_i \cdot \ln q_i]$$

— то, с чего мы начинали, зависимость энтропии от N_i . Затем мы нашли распределение, когда S принимает максимальное значение и это распределение подчиняется следующей статистике

$$N_i = \frac{q_i}{e^{-\alpha + \beta\varepsilon_i} - 1},$$

подставим это выражение в соответствующую формулу и в результате следующий ответ:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = -\alpha N + \beta U \pm \sum_i q_i \cdot \ln [1 \mp \exp(\alpha - \beta\varepsilon_i)],$$

если сделаете всё аккуратно, тоже получите.

Теперь что при переходе от квантового к классическому газу, сверху у нас Ферми-Дирак, снизу Бозе-Эйнштейн и условие перехода, что $\exp(\alpha - \beta\varepsilon_i) \ll 1$, поэтому логарифм будет равняться $\sum_i q_i \cdot \exp(\alpha - \beta\varepsilon_i)$ (поскольку $\ln(1+x) \simeq x$ при $x \ll 1$); окончательный ответ

$$\simeq -\alpha N + \beta U + N.$$

Но как выразить через статическую сумму, тут общая формула, а теперь считаем для классической модели. Возьмём идеальный газ, для которого $z = \sum_i q_i \cdot e^{-\beta\varepsilon_i}$, число состояний, которое приходится на интервал

$$q_i = d^3\vec{r} d^3\vec{p}/h^3,$$

далее сумму мы заменяем на интеграл, в результате получаем

$$z \simeq \int e^{-\beta p^2/2m} d^3\vec{r} d^3\vec{p}/h^3 = \frac{V}{h^3} \cdot (2\pi mkT)^{3/2}.$$

Далее сразу можем вывести химический потенциал

$$\mu = kT \ln(N/z) = kT \cdot \ln \left[\frac{N}{V} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right],$$

далее

$$U = NkT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln z = NkT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{3/2} =$$

происходит сокращение

$$= \frac{3}{2} NkT$$

— колорическое уравнение.

Глава 4

Выраженный газ

Это газ элементарных частиц или по-другому — газ, подчиняющийся статистике Бозе-Эйнштейна. Здесь же, например, фотонный газ. 29.09.05

4.1 Электронный газ в металлах

Каждый газ подчиняется статистике, примером вырожденного газа является *электронный газ* (при очень больших температурах $T \gg 10^5$ К), так же газ фононов нельзя рассматривать как невырожденный, так как у него масса частицы $m = 0$.

Электроны, которые находятся в зоне проводимости, могут беспрепятственно проходить по всему металлу, так как в нём имеются положительно заряженные ионы, по кристаллу электроны распространяются беспрепятственно.

Это движение описывается законом Ферми-Дирака:

$$n_i = \frac{1}{\exp\left\{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} + 1\right\}},$$

мы уже рассматривали для $T \rightarrow 0$, рис 4.1, теперь мы рассмотрим температуру вырождения

$$T_0 = \frac{\mu_0}{k} \sim 10^4 \div 10^5 \text{ К.}$$

Рассчитаем чему равняется энергия

$$\varepsilon_\Phi = \mu_0 = \varepsilon_{max}$$

— энергия Ферми (смотрите рис. 4.2), если электроны двигаются не с релятивистскими скоростями, то $\varepsilon_\Phi = p_\Phi^2/2m$; а для $\varepsilon_{кл} = \frac{3}{2}kT \rightarrow 0$: и $\varepsilon_{кл} \rightarrow 0$.

Для таких параметров как объём системы, плотность и так далее, делаем

следующий расчёт: если возьмём $d^3\vec{p}d^3\vec{r}/h^3$ — столько различных энергетических уровней и учтём, что в каждом может быть два направления спина, то есть умножим на два, далее просуммируем по объёму пространства, получим

$$N = 2 \cdot \int_V d^3\vec{p}d^3\vec{r}/h^3 = \frac{2V \cdot 4\pi}{h^3} \cdot \int_0^{p_\Phi} p^2 dp = \frac{8\pi V}{3h^3} \cdot p_{max}^3$$

— так связано число частиц с объёмом и импульсом Ферми. А поскольку мы можем выразить импульс Ферми через энергию Ферми, мы можем вычислить энергию из параметрической задачи. В результате получается

$$p_\Phi = h \cdot \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}, \quad \mu_0 = \varepsilon_\Phi = \frac{p_\Phi^2}{2m} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \cdot \frac{h^2}{2m}.$$

Рассмотрим

$$U = \int_0^{p_\Phi} \frac{p^2}{2m} \cdot \frac{8\pi V}{h^3} \cdot p^2 dp = \frac{4\pi V \cdot p_\Phi^5}{5mh^3},$$

из этой формулы мы можем оценить скорость движения частицы:

$$U = N \cdot \frac{mv^2}{2}, \quad (4.1.1)$$

нам надо оценить $\sqrt{v^2}$ и найти $n = n(N, V)$. Считать мы не будем, окончательный ответ я выпишу:

$$U = \frac{3}{5} \cdot N\varepsilon_\Phi, \quad \overline{v^2} = \frac{3}{5} \cdot \frac{h^2}{m^2} \cdot \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3},$$

а дальше надо подставлять цифры и получать ответ. Уравнение состояния — связь давления с объёмом, мы знаем, что $PV = \frac{2}{3} \cdot U$, следовательно из (4.1.1)

$$P = \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \cdot \frac{h^2}{m} \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$

— уравнение состояния для такой газовой системы.

Далее, если мы подставим все значения: $m \sim 10^{-27}$, N/V — плотность атомов в металле $\sim 10^{22} \div 10^{23} \frac{1}{\text{см}^3}$, получим $\sqrt{v^2} \sim 10^7 \div 10^8 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$. — скорость электронов и $T_0 \sim 10^4 \div 10^5 \text{ К.}$

Но почему при таком давлении не разносится металл? Понятно! сама кристаллическая решётка положительно заряженная, а электроны отрицательно и это всё удерживают, кулоновские силы. Поскольку скорость электронов велика, если один край металлического бруска нагреть, другой охладить, достаточно

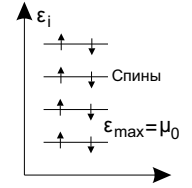


Рис. 4.2: Температура вырождения

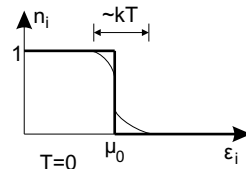


Рис. 4.1: Распределение Ферми-Дирака

быстро выравнивается температура.

Далее мы хотим оценить поверхность; если мы рассмотрим импульс поверхности Ферми, увидим, что когда температура больше нуля, то часть электронов проходит за поверхность и происходит размытие границы, но всё же переход достаточно резкий. Если мы увеличим температуру, всё остаётся, только реагируют новые электроны. Здесь имеются параметры $\mu_0 \rightarrow \varepsilon_{F,0}$ и kT/μ_0 — доля электронов, которые реагируют на изменение температуры. Изменение внутренней энергии

$$\delta U \sim N \cdot \frac{kT}{\mu} \cdot kT,$$

а для классических частиц

$$U = \frac{3}{2} \cdot NkT,$$

то есть зависит линейно, соответственно

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} Nk, \quad C_V = \frac{\partial \delta U}{\partial T} \simeq \frac{2Nk^2}{\mu_0} \cdot T,$$

при этом $300 \ll T_0 \sim 10^4 \div 10^5$. Ясно, что существует такой параметр, который зависит от температуры, хотя зависимость эта слабая.

Существует довольно отработанный метод расчёта величин, суть — использование слабо размытых величин, я не буду писать формулы, а просто запишу результат:

$$J = \int \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} = \int_0^{\mu_0} f(z) dz + \frac{\pi^2 T^2}{6} \cdot f'_\varepsilon(\mu_0),$$

зная её мы можем рассчитать $\mu = \mu(T)$ и $U = U(T)$.

4.2 Равновесное излучение, фотонный газ

Я напишу сведения из теории относительности: если имеется частица с массой m , то свободная энергия и импульс связаны общим соотношением для всех частиц: $\varepsilon^2 = p^2 c^2 + (mc^2)^2$, связь между импульсом и скоростью

$$\vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad \varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

для фотонов скорость $v = c$, тогда в знаменателе получается нуль, чтобы энергия оставалась конечной, положим $m = 0$, тогда просто $\varepsilon = pc$. Фотоны имеют

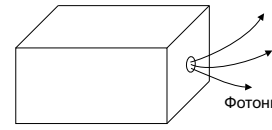
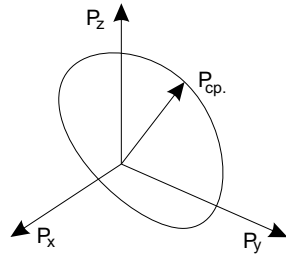


Рис. 4.3: Ящик с фотонами

спин $s = 1$, для классических частиц это $s = \pm 1$, в классическом варианте это соответствует тому, что электро-магнитные волны поперечны: $\vec{E} \perp \vec{K}$, дважды вырождены по спину и $\varepsilon = h\nu$.

Рассмотрим задачу на рис. 4.3, ищем распределение излучения по спектрам и как зависит полная исходная энергия от температуры. Поскольку фотоны являются бозонами, то

$$N_i = \frac{q_i}{\exp(-\alpha + \varepsilon_i \beta) - 1},$$

где α и β — коэффициенты Лагранжа и $\beta = 1/kT$, $\alpha = \mu/kT$. Часть фотонов поглощается, часть отражается как на рис. 4.4. Здесь часть непрерывно поглощается, часть непрерывно излучается и, когда мы ищем энтропию, $\sum N_i \neq \text{const}$, в распределении числа частиц нет множителя Лагранжа, соответственно нет α , поэтому

$$N_i = \frac{q_i}{e^{\varepsilon_i/kT} - 1}.$$

Дальше по стандартной формуле: рассмотрим dN в некотором интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ и рассчитаем массу фотонов находящихся в спектральном интервале ν , $\nu + d\nu$ и по импульсам p , $p + dp$.

Следующий шаг: распишем $q_i = 2V \cdot 4\pi p^2 dp$ — элемент фазового объёма, делим его на h^3 , итак, число фотонов в интервале dp :

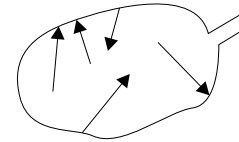


Рис. 4.4: Внутри ящика

$$dN = \frac{8\pi V}{h^3} \cdot \frac{p^2 dp}{e^{\varepsilon/kT} - 1} =$$

я написал, что в этой формуле $N_i \rightarrow dN_i$; умножим и разделим на c^3 , тогда

$$= \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \cdot \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1},$$

а если ε заменить на $h\nu$, то мы получим количество элементов в спектральном интервале $d\nu$.

Рассчитаем энергию в ящике

$$dU = h\nu dN = \frac{8\pi V h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

дальше

$$\rho(\nu, T) = \frac{dU}{d\nu} = \frac{8\pi V h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

какой смысл этой формулы? Если температура T задана, то будем пропускать

через спектральный интервал и это величина — энтропия в единичном спектральном интервале. Эта задача и привела к выводу постоянной Планка.

Площадь под кривой — полная энергия фотонного газа и максимальное смещение — в ультра-фиолетовой области.

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi V T k \nu^2}{c^3}$$

— распределение Дж,

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi V h}{c^3} \cdot \nu^3 e^{-h\nu/kT}$$

— закон Винна; возьмём производную чтобы найти максимум

$$\frac{d\rho}{d\nu} = 0 = \left(3\nu^2 - \nu^3 \cdot \frac{h}{kT} \right) \cdot \frac{8\pi V h}{c^3} \cdot e^{-h\nu/kT},$$

отсюда $\nu_{max} = 3kT/h$.

$$U = \int_0^\infty \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi V h}{c^3} \cdot \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot \frac{1}{(kT)^4} =$$

но $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \pi^4/15$, можно посчитать аналитически, но сложно

$$= \alpha VT^4,$$

где $\alpha = 8\pi k^4 A / h^3 c^3$.

Далее, если у нас имеется полость из которой выходит излучение, ясно, что энтропия пропорциональна площади и энергии внутри, мощность излучения на единицу площади $\mathfrak{R} = \sigma T^4$, где σ — постоянна Стефана Больцмана,

$$\sigma = 5.7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}^4}.$$

Напишем связь $\varepsilon = p^2/2m$, $PV = \frac{2}{3}U$ — для классических частиц, а для фотонов закон дисперсии $\varepsilon = pc$ и $PV = \frac{1}{3}U = \frac{1}{3} \cdot AVT^4$ и видим, что V сокращается и давление фотонов $P = \frac{1}{3} \cdot aT^4$, от объёма не зависит, это и понятно, если объём уменьшить, часть фотонов поглощается.

$$\frac{S}{k} = \beta U - \sum_i q_i \cdot \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_i}) \rightarrow \frac{4}{3}\beta U,$$

причём $S/k = \frac{4}{3}\beta U$.

Известен угловой размер Солнца и температура на поверхности Земли, как оценить температуру Солнца? Можно оценить по спектральному распределению, а можно рассмотреть другим способом в соответствии с законом Больцмана. Излучение с единицы поверхности Солнца σT_c^2 , всего с Солнца $\sigma T_c^2 \cdot 4\pi R_c^2$,

то, что попадает на Землю есть приблизительно отношение поперечной площади Земли к площади сферы радиуса $R_{c.z.}$ — расстояние до Солнца, итого

$$\sigma T_c^4 \cdot \frac{\pi R_z^2}{4\pi R_{c.z.}^2} \cdot 4\pi R_c^2.$$

Это энергия, попадающая на Землю, которая излучается её во все стороны: $\sigma \cdot 4\pi R_z^2 T_z^4$, эти величины вообще должны быть равны, возьмём $T_z = 300 \text{ К.}$, $\alpha = R_c/R_{c.z.} \sim 0.001$, в итоге получим

$$T_c^4 = \left(\frac{2R_{c.z.}}{R_c} \right)^2 \cdot T_z^4 \Rightarrow T_c = \frac{2T_z}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\alpha} \simeq 6 \cdot 10^3 \text{ К.}$$

Глава 5

Система взаимодействующих частиц. Метод Гиббса

Наиболее выдающиеся его работы были в начале прошлого века. Мы рассмотрели методы энергетических ящичков и ячеек, частицы не взаимодействовали друг с другом до тех пор, пока не соударялись друг с другом или со стенками, поэтому можно было рассмотреть энергетический спектр частиц таким образом, что каждая частица в замкнутом ящичке и в каждый момент времени частица на определённом энергетическом уровне, а при соударении меняет его. Это означает, что энергия взаимодействия частиц мала, в газе они далеко друг от друга и тогда метод энергетических ящичков хорошо работает.

Далее находим такое распределение частиц по энергиям, которое соответствует максимальному количеству микросостояний по энергии и так находим соответствующее распределение. В жидкости рассматриваем расстояния между частицами порядка размеров частиц и энергия взаимодействия сравнима с энергией частиц. Понятно, метод энергетических ящичков уже не работает, для этого Гиббс придумал обобщённый метод энергетических ящичков, который позволил всё описать.

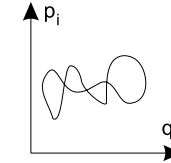
5.1 Г-пространство. Теорема Лиувилля

Пусть у частиц имеется f степеней свободы — три поступательные, вращательные (две-три) и молекула состоит из атомов, которые как-то дышат относительно друг друга, то есть есть колебательные степени свободы и нам требуется описать эти молекулы.

Далее, молекула находится в движении и есть координата \vec{q} , обозначим этой буквой полный набор координат. Ясно, что этим состояние молекулы не описать, нужна ещё скорость, но используется импульс для каждой координаты —

\vec{p} . То есть есть \vec{q}_i , где $i = 1, 2, \dots, Nf$ и \vec{p}_i , где N — число молекул, а f — число степеней свободы, то есть Nf независимых координат и Nf независимых импульсов.

Мы можем ввести $2Nf$ -мерное пространство и тогда, если мы зададим точку, значит мы зададим все импульсы и координаты системы и, таким образом, получаем какое-то блуждание:



Это и называется Γ -пространством, какова вероятность найти систему в какой-то её области $d\Gamma = dp dq = \prod_i dp_i dq_i$? Запишем вероятность: $d\omega(p_i, q_i) = \rho(p_i, q_i) d\Gamma$ — пропорциональна элементу пространства и некоторой функции. Если нам нужно рассчитать некоторое среднее значение, то мы знаем, что

$$\bar{F} = \int F(p_i, q_i) d\omega(p_i, q_i) = \int F \cdot \rho d\Gamma,$$

ясно, что мы можем произвести расчёт среднего значения и по-другому:

$$\bar{F} = \int_0^T F(p_i(t), q_i(t)) dt / T$$

— среднее по времени, а то было *среднее по ансамблю*.

Далее мы введём понятие *ансамбля Гиббса*, мы запишем систему и пусть имеется траектория её движения, то есть $d\omega = \ell/L$ — длина траектории на длину всю. Вместо того, чтобы следить за одной точкой, можем представить себе макроскопическую систему, то есть как на рис. 5.1, и мы можем следить за плотностью этих точек, это и есть ансамбль Гиббса.

Исходя из общих соображений, *принцип эргодичности* выполнен: средние эти должны быть равны, хотя это не факт, но в физике так принимается.

Далее ρ называется *плотностью вероятности*, утверждается, что вероятностью является интеграл от неё, полная производная $d\rho/dt = 0$ и $\int \rho d\Gamma = \int d\omega = 1$ — условие нормировки. Утверждение, что $d\rho/dt = 0$ — *теорема Лиувилля*, доказательством мы сейчас и займёмся. Это означает, что ρ со временем сохраняется и является интегралом движения. Отсюда следует, что $\ln \rho$ — также интеграл движения, но аддитивный, это значит, что $\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$ — разделение системы на две.

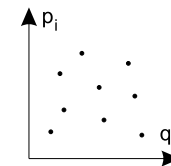


Рис. 5.1: Макросостояние

Второе следствие: естественно предположить, что $\ln \rho$ потому аддитивный интеграл, что является функцией другого аддитивного интеграла, а какие мы знаем? Есть закон сохранения импульса $\vec{p} = \vec{p}_x + \vec{p}_y + \vec{p}_z$, далее, момент количества движения $M = M_x + M_y + M_z$ — относительно к системе, которая движется как целое; ещё $E = E_1 + E_2$ — энергии частей. Таким образом выделенным является E , и предполагается, что $\ln \rho = f(E)$.

Конечно, если система из большого числа частиц, там существует интеграл движения; на самом деле даже очень много и это легко доказать, если задать начальные значения импульса p_{i0} и координат q_{i0} . Мы нашли зависимость

$$p_i = p_i(t, p_{i0}, q_{i0}) \text{ и } q_i = q_i(t, p_{i0}, q_{i0}),$$

представим, что мы решили такую задачу и теперь обращаем, получится

$$p_{i0} = f_1(p_i, q_i, t) \text{ и } q_{i0} = f_2(p_i, q_i, t),$$

оказывается, некоторая комбинация p_i и q_i является постоянной, то есть f_1 и f_2 — аддитивные интегралы, а для энергии известна только одна функция и делается вывод, что $\ln \rho = f(E)$.

Здесь используется классический подход, так как во время Гиббса квантовая механика только начиналась, но всё это переносится и туда.

5.1.1 Доказательство теоремы

Возьмём частную производную по времени

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i \right),$$

понятно, в фазовом объёме будет не стационарная задача, некоторые компоненты будут из объёма разбегаться, но когда ρ от времени перестанет зависеть, то будет $\partial \rho / \partial t = 0$.

Осталось разобраться со второй производной, перепишем

$$= \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) - \rho \cdot \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \quad (5.1.1)$$

— сгруппировали, просто q_i и p_i внесли, но у этой системы есть Гамильтониан H и мы обозначим

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \text{ и } \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

это просто закон механики, если всё подставим, то

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i},$$

но в физике мы имеем дело только с гладкими функциями, соответственно, порядок дифференцирования не важен и это всё нуль.

Далее — второе слагаемое, введём вектор $2Nf$ -мерного пространства, он устроен таким образом: (\dot{q}_i, \dot{p}_i) , это скорость в Nf мерном пространстве, если будем f трактовать как координату; это есть \vec{u} в $2Nf$ -мерном пространстве. Мы знаем, что ансамбль Гиббса определён чётко, ясно, что точки не исчезают и не появляются как частицы газа, мы имеем дело с газом точек, а их скорость — \vec{u} . Про газ нам известно, что выполняется уравнение непрерывности

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \cdot \vec{u}),$$

а это и есть начало (5.1.1)

$$\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i)$$

и оно равно нулю (второе слагаемое — по причине стационарности). В результате и всё равно нулю (используется то, что ρ частным образом от времени не зависит, а дальше — представление Гиббса).

Таким образом, мы показали, что $d\rho/dt = 0$, то есть ρ — интеграл движения. Почему это аддитивный интеграл движения: если мы поделим систему на две части, тогда мы можем записать, что $E = E_1 + E_2$, энергией взаимодействия отдельных микроскопических систем мы пренебрегаем. Теперь как записать систему вероятностей:

$$\rho d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 + \rho_2 d\Gamma_2,$$

поскольку эти системы статически независимы, то $d\Gamma = d\Gamma_1 \cdot d\Gamma_2$, если подставить, то $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$, то есть плотность вероятности всей системы — произведение плотностей подсистем, является мультипликативной и $\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$ — является аддитивной функцией; естественно предположить, что $\ln \rho = f(E)$.

$\rho(p_i, q_i) = \rho(E)$ — функция энергии, этот факт достаточно нетривиальный, вот основной результат параграфа.

5.2 Микроканоническое распределение Гиббса

Раз есть оно, значит есть каноническое распределение и большое каноническое распределение. Итак, мы установили, что $\rho(p_i, q_i) = \rho(E)$, с другой стороны, для замкнутой системы энергия сохраняется, то есть $E = E(p_i, q_i) = \tilde{E}$ — некоторая константа. Поэтому импульс и координата меняются только таким образом, чтобы энергия сохранялась, тогда распределение

$$\rho(p_i, q_i) = \Lambda \cdot \delta(E(p, q) - \tilde{E}),$$

такое распределение и называется *микро-каноническим распределением Гиббса*, кажется ничего особенного, но на самом деле содержит много информации.

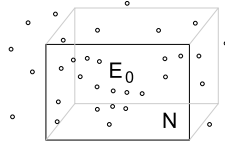
Система может иметь разный набор импульсов и координат, а энергия одна, и из этого равенства следует, что для всех одно неравенство выполняется. То же, что бросание монеты, где вероятность двух сторон одинакова.

5.3 Каноническое распределение импульсов

Далее мы получим распределение импульсов.

5.3.1 Система погружаемая в термостат

Термостат значит, что отсутствует обмен частицами. Итак, рассмотрим следующую подсистему, в которой стенки непроницаемые и число частиц сохраняется, но энергообмен присутствует (снаружи тоже частицы, которые ударяются о стенки), но объём сохраняется. Нам нужно понять как устроено распределение для всей подсистемы, какова вероятность найти её в состоянии с большим количеством частиц с энергией E .



Исследуемая система — подсистема, а внешняя — это и есть термостат, надо найти $\rho(E)$. Система не замкнутая теперь, пишем $p^2/2m$, энергия исследуемой подсистемы $E = E(p_i, q_i)$ и ещё есть энергия термостата $\varepsilon = \varepsilon(P_i, Q_i)$; ясно, что существует закон сохранения энергии $E(p_i, q_i) + \varepsilon(P_i, Q_i) = \tilde{E}$ и для него можем записать каноническое распределение Гиббса

$$\rho(p, q, P, Q) = \Lambda \cdot \delta(E(p, q) + \varepsilon(P, Q) - \tilde{E}).$$

Мы ищем

$$\rho(p, q) = \int \rho(p, q, P, Q) d^{3N}P d^{3N}Q,$$

почему мы рассматриваем для классических частиц — так как легко вычисляется, для других частиц принцип тот же, но интегралы очень сложные и не всегда берутся.

Следующий факт:

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \int \delta(E(p, q) + \varepsilon(P, Q) - \tilde{E}) d^{3N}P$$

(энергия от Q в классических частицах не зависит, напомним, мы обозначили этой буквой координату), но как рассчитать $d^{3N}P$? Полная энергия $E = \sum p_i^2/2m$, то есть $\sum p_i^2 = 2mE$ — уравнение сферы в $3N$ -мерном пространстве и $2mE = R^2$ — квадрат радиуса, $V_p = C_{3N} \cdot R^{3N}$ — объём, если мы возьмём $dV_p = \text{const} d^{3N}P$, а далее

$$dV_p = \text{const} \cdot R^{3N-1} dR = \text{const} \cdot \varepsilon^{(3N-1)/2}$$

$(E = \varepsilon^{1/2} \cdot \sqrt{2m})$. Дальше

$$\begin{aligned} \rho(p, q) &= \text{const} \cdot \int \varepsilon^{(3N-1)/2} \cdot \delta(E + \varepsilon - \tilde{E}) d\varepsilon \simeq \\ &\simeq_{(\varepsilon = \tilde{E} - E)} \text{const} \cdot (\tilde{E} - E)^{(3N-1)/2} = \\ &= (\text{единицей пренебрегаем}) \text{const} \cdot \left(1 - \frac{E}{\tilde{E}}\right)^{3N/2} = \\ &= \text{const} \cdot \left(1 - \frac{E}{3NkT/2}\right)^{\frac{3NkT/2}{E} \cdot \frac{E}{kT}} \end{aligned}$$

$(\tilde{E} = \varepsilon = 3NkT/2)$, но $(1-x)^x = e^{-1}$, откуда $\rho(p, q) = \text{const} \cdot e^{-E/kT}$. Можно сосчитать так называемый *статистический интеграл*

$$z = \int \exp\left(-\frac{E(p, q)}{kT}\right) d^3p d^3q,$$

а плотность

$$n_i = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} = \frac{e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}}{z}.$$

13.10.05

Свойства распределения Гиббса: $dW = \rho d\Gamma$, где ρ — указанное каноническое распределение, это равенство мы можем переписать

$$dW = \frac{d\Gamma}{dE} \rho(E) dE$$

или

$$\frac{dW(E)}{dE} = \frac{d\Gamma}{dE} \cdot e^{-E/kT},$$

первый множитель быстро возрастает, а второй убывает, это вероятность найти систему в промежутке энергий и график выглядит так:



Распишем для идеального газа

$$\frac{dW}{dE} = \text{const} \cdot E^{3n/2-1} \cdot e^{-E/kT},$$

где n — теоретическое число частиц в подсистеме, продифференцировав и приравняв к нулю, найдём точку максимума

$$E = \left(\frac{3n}{2} - 1\right) \cdot kT.$$

То есть среднее значение энергии частиц — это $\frac{3}{2}kT$, а наиболее вероятное, где реализация максимальна, это $(3n/2 - 1)kT$, то есть

$$E = n \cdot \frac{3}{2}kT \text{ и } \frac{\tilde{E} - E_{\text{вер.}}}{\tilde{E}} = \frac{2}{3n} \ll 1,$$

это означает, что максимальная реализация вокруг средней энергии.

Далее, мы можем рассчитать приближённое значение вблизи максимума, мы можем записать

$$W'_E = \text{const} \cdot e^{-E/kT + (3n/2 - 1) \cdot \ln E},$$

обозначим степень через Ψ , а её можем разложить в ряд Тейлора

$$\Psi = \Psi(E_{\text{вер.}}) + \underbrace{\Psi'(E_{\text{вер.}})}_{=0} \cdot (E - E_{\text{вер.}}) + \Psi''(E_{\text{вер.}}) \cdot \frac{(E - E_{\text{вер.}})^2}{2},$$

тогда

$$\frac{dW(E)}{dE} \simeq \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{3n}{4} \cdot \frac{(E - E_{\text{вер.}})^2}{E_{\text{вер.}}^2}\right),$$

дальше

$$\frac{E - E_{\text{вер.}}}{E_{\text{вер.}}} = 10^{-3\%} = 10^{-5},$$

берём $n \sim 10^{19}$, если эти цифры подставить, то $e^{-10^{19} \cdot 10^{-10}} = e^{-10^9}$ — наиболее вероятное отклонение, то есть ширина колокола чрезвычайно узкая.

5.3.2 Другой вывод канонического уравнения Гиббса

Разделим систему на две подсистемы E_1 и E_2 , тогда полная энергия $\tilde{E} = E_1 + E_2$ — постоянна; вероятность разбивается на плотности вероятности ρ_1 и ρ_2 , и мы разбирали, что $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$. Это справедливо, когда подсистемы статически независимы, для реальной системы это верно. Энергии E_1 и E_2 пропорциональны объёму, а энергия взаимодействия пропорциональна спину и ей можно пренебречь.

В результате $\rho(\tilde{E}) = \rho_1(E_1) \cdot \rho_2(E_2)$, прологарифмируем и возьмём производную

$$\ln \rho(\tilde{E}) = \ln \rho_1(E_1) + \ln \rho_2(E_2),$$

производная по E_1 :

$$\frac{d}{dE_1} \ln \rho_1(\tilde{E}) = \frac{d}{d\tilde{E}} \ln \rho_1(\tilde{E}) \cdot \underbrace{\frac{d\tilde{E}}{dE_1}}_{=1} = \frac{d}{dE_1} \ln \rho_1(E_1),$$

заметим, что левая часть — функция \tilde{E} , а правая — E_1 , то есть независимы, это возможно, когда это всё — $-\beta$ — константа.

Далее это интегрируется и получается, что $\rho_1(E_1) = \text{const} \cdot e^{-\beta E_1}$, заменим $\rho_1 \rightarrow \rho'$, $E_1 \rightarrow E'$ и тогда $\rho'(E') = e^{-\beta E'}/z$ — то, что было. Теперь надо получить закон для колорического и динамического поведения системы, должны получить $PV = RT$, для этого необходимо взять $\beta = 1/kT$. Я уже говорил, что это распределение Максвелла-Больцмана, только коэффициент есть. Ясно, что распределение Гиббса имеет более общий характер, при каких условиях возможен переход?

Рассмотрим систему взаимодействующих частиц с условиями

1. частицы независимы;
2. энергия взаимодействия частиц является малой по сравнению с энергией отдельной частицы.

Ясно, что условие 1 не выполняется, если рассмотрим частицы со спином $1/2$, тогда вероятность нахождения второй частицы в том же состоянии равна нулю. Аналогично существует связь вероятности для частиц с целым спином, то есть статистики Бозе-Эйнштейна.

Если $n_i \ll 1$ (вероятность заселения мала), то вероятностью, что будет две частицы в этом состоянии при классическом рассмотрении, можно пренебречь. Исследуя эти два предложения можем записать

$$E = E_1 \text{ частицы} + E_2 \text{ частицы} + \dots + E_n \text{ частицы},$$

тогда полная вероятность

$$dW \sim \frac{e^{(E_1 + E_2 + \dots + E_n)/kT}}{z_1 \cdot z_2 \cdot \dots \cdot z_n}$$

и на элемент фазового объёма $d^3p_1 d^3q_1 d^3p_2 d^3q_2 d^3p_3 d^3q_3$, соответственно, множитель разобьётся на произведение статических сумм $z_1 \cdot z_2 \cdot \dots \cdot z_n$, то есть

$$dW(p, q) = \exp\left(-\frac{p^2}{2m} + \frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d^3p d^3q/Z,$$

по этой координате определяем верно импульс. Если перейдём к энергиям, получим распределение по энергиям, это и есть распределение Максвелла-Больцмана для частиц.

Есть момент, что

$$z = \int e^{-E/kT} d\Gamma_1 \dots d\Gamma_n$$

и правильный ответ получается, если учтём, что частицы неразличимы, то есть состояние $p_1^{(1)} q_1^{(1)}, p_2^{(2)} q_2^{(2)}$ (первая и вторая частицы) тождественно состоянию

$p_1^{(2)} q_1^{(2)}$, $p_2^{(1)} q_2^{(1)}$ и тогда в нашем интеграле введём множитель $n!$, то есть

$$z = \frac{1}{n!} \cdot \int e^{-E/kT} d\Gamma_1 \dots d\Gamma_n.$$

И тогда для макро-систем $Z = z^n/n!$.

5.4 Большое каноническое распределение Гиббса

Третий тип подсистем мы сейчас рассмотрим, в этом случае через стенку происходит переброс энергии и есть поток частиц, то есть могут влетать и вылетать, число частиц не является постоянным. Запишем закон сохранения энергии $\tilde{E} = E_1 + E_2$ и закон сохранения числа частиц $\tilde{N} = N_1 + N_2$, плотность вероятности $\rho_{\text{полное}} = \rho_1(E_1, N_1) \cdot \rho_2(E_2, N_2)$, берём от него логарифм и производную по E_1 , в результате $\rho_1(E_1) = \text{const} \cdot e^{-\beta E}$ — то, что мы получили раньше. Теперь, если мы это равенство продифференцируем по N_1 , то мы получим зависимость по N_1 :

$$\rho_1(E_1, N_1) = \text{const} \cdot e^{\alpha N_1 - \beta E_1},$$

выключая те же самые выкладки, просто меняем E_1 на N_1 . Теперь, если первая система — исследуемая, вторая — термостат, то заменим $\rho_1 \rightarrow \rho$, $E_1 \rightarrow E$ и $N_1 \rightarrow N$, в результате

$$\rho(E, N) = \text{const} \cdot e^{\alpha N - \beta E}$$

— *большое каноническое распределение*, которое зависит от числа частиц.

Система термостата $\rho = e^{-E/kT}/z$ и $\rho = e^{\alpha N - \beta E} \cdot \text{const}$, где α и β — это константы, $\beta = 1/kT$ и α связана с химическим потенциалом. Теперь из большого распределения Гиббса следует квантовая статистика.

5.4.1 Распределение Бозе-Эйнштейна

В качестве подсистемы рассмотрим один энергетический уровень ε_i , на него могут приходить частицы, могут уходить. Если проанализируем, не противоречит условиям при выводе большого распределения Гиббса, так что энергия взаимодействия частиц мала по сравнению с энергией одной частицы, здесь это хорошо выполняется; если частицы на одном уровне, то энергия взаимодействия мала.

Пусть число частиц на i -том уровне — N_i , тогда мы можем записать выражение для плотности вероятности $\rho(E, N_i) = \text{const} \cdot e^{\alpha N_i - \beta \varepsilon_i N_i}$, дальше $\rho(N_i) = e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i) \cdot N_i}$, где N_i в случае частиц с целым спином пробегает значения

0, 1, 2, ..., то есть если мы просуммируем все вероятности, должны получить нормировочный множитель

$$\rho(N_i) = e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i) \cdot N_i} / \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i) \cdot N_i}.$$

Следующий шаг — мы знаем, что частицы с целым спином выражаются статистикой Бозе-Эйнштейна из метода энергетических ящичков и ячеек, мы получили, что

$$n_i = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1},$$

это мы и должны получить. n_i — среднее число частиц на i -ом уровне, то есть

$$n_i = \bar{N}_i = \sum_{N_i=0}^{\infty} N_i \cdot \rho(N_i) = \sum_{N_i=1}^{\infty} N_i \cdot e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i) N_i} / \sum_{N_i=1}^{\infty} e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i) N_i},$$

как мы можем записать эту сумму — как производную

$$\frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i) \cdot N_i},$$

соответственно, это сумма геометрической прогрессии и она равна

$$\frac{1}{1 - e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i)}},$$

если по α продифференцировать ещё

$$= \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}.$$

Таким образом из большого распределения Гиббса мы получили распределение энергетических уровней и оно совпадает с результатом метода энергетических ящичков и ячеек.

5.4.2 Распределение Ферми-Дирака

Статистика с полуцелым спином, в одном состоянии либо одна частица, либо ни одной. В этом случае $N_i = 0, 1$, соответственно нормируем, константы выглядят следующим образом:

$$\rho(E, N_i) = \frac{e^{\alpha N_i - \beta \varepsilon_i N_i}}{e^0 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}},$$

следующий шаг — мы ищем n_i — заселённость i -го уровня:

$$= \bar{N}_i = \sum_{N_i=0}^1 N_i \cdot \rho(N_i) = \frac{0 + 1 \cdot e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}}{1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1},$$

то есть то, чтобы было известно в статистике Ферми-Дирака при рассмотрении метода энергетических ящичков и ячеек.

Таким образом, это более общий подход, общий метод позволяет рассматривать какое угодно взаимодействие частиц, это позволяет получить классическую статистику Максвелла-Больцмана и квантовые Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака.

Глава 6

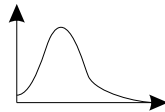
Распределение энергии

6.1 Функция распределения энергии для двухатомной молекулы в классическом приближении

Мы можем написать функцию вероятности нахождения в определённом энергетическом состоянии

$$dW = e^{-E/kT} d\Gamma/h^f,$$

где $N_i = q_i \cdot e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}$, через каноническое распределение Гиббса так мы получим число энергетических уровней. Теперь мы рассмотрим распределение газов — водорода, кислорода и подобных. Устройство их такое:



чтобы зафиксировать положение каждого атома, нам надо три числа и степеней свободы всего $2 \cdot 3 = 6$; с другой стороны, можем разбросать по вращательным, колебательным и поступательным энергиям.

Необходимо задать x , y и z , таким образом, здесь у нас имеется три степени свободы. Далее, мы можем повернуть её на определённый угол φ_1 относительно некоторой оси (одна степень) и существует вторая ось, перпендикулярная первой оси и линии, соединяющей два атома молекулы, от неё — угол φ_2 . Ориентирование молекулы в пространстве полностью характеризуется этими углами и, таким образом, вращательных степеней свободы всего две.

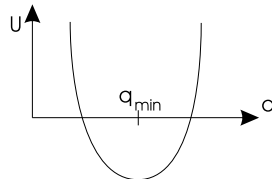


Рис. 6.1: Молекула

Далее, молекулы могут иметь колебания (из квантовой механики вы знаете, что на большом расстоянии они стягиваются, а на близком отталкиваются и, если мы обозначим расстояние между ними через q , то график выглядит как на рис. 6.1. Запишем известное вам

$$\frac{m\dot{q}^2}{2} + \frac{\kappa q^2}{2} = E_{\text{колеб.}},$$

а уравнение движения выглядит следующим образом

$$\ddot{q} + \frac{\kappa}{\mu}q = 0$$

— уравнение осциллятора, частота его $\Omega = \sqrt{\kappa/\mu}$, где μ — приведённая масса $= m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, а $\kappa = \frac{1}{2} \partial^2 U / \partial q^2$.

6.1.1 Поступательное движение

Молекулы движутся как целое, с этим связана поступательная энергия молекул, то есть

$$E = E_{\text{пост.}} + E_{\text{вращ.}} + E_{\text{колеб.}},$$

далее

$$\frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{d^3 p d^3 q}{h^3} =$$

(импульс молекулы и координаты центра масс, далее)

$$= \frac{\overbrace{dM_1 d\varphi_1}^{1 \text{ ось}} \cdot \overbrace{dM_2 d\varphi_2}^{2 \text{ ось}}}{h^2} \cdot \frac{dp_{\text{колеб.}} dq_{\text{колеб.}}}{h},$$

таким образом мы получаем зависимость вероятности с поступательными координатами. Если проинтегрировать по остальным величинам, получим зависимости от другой величины.

Таким образом

$$dW = dW_{\text{пост.}} \cdot dW_{\text{вращ.}} \cdot dW_{\text{колеб.}} = \left(\frac{e^{E_{\text{пост.}}/kT}}{z_{\text{пост.}}} d\Gamma_{\text{пост.}} \right) \cdot \left(\frac{e^{E_{\text{колеб.}}/kT}}{z_{\text{колеб.}}} d\Gamma_{\text{колеб.}} \right) \cdot \left(\frac{e^{E_{\text{вращ.}}/kT}}{z_{\text{вращ.}}} d\Gamma_{\text{вращ.}} \right),$$

далее

$$E_{\text{пост.}} = p^2/2m + U(\vec{r}),$$

где m — масса молекулы, полная энергия $\bar{\varepsilon}_{\text{пост.}} = \frac{3}{2}kT$, если умножить на число молекул, то $U_{\text{пост.}} = \frac{3}{2}NkT = C_V \cdot T$.

6.1.2 Вращательное движение

Рассмотрим только те множители, которые зависят от момента движения:

$$dW_{\text{вращ.}} = \frac{e^{-(\mu\lambda + \mu^2)/2I}}{kT} dM_1 dM_2 =$$

(где момент инерции $I = \mu a^2$, а a — расстояние между молекулами), μ надо заменить на I , а p на M — момент движения, где $p = mv$ и $M = I\dot{\phi}$; после такой замены это всё

$$= \frac{I}{2\pi kT} \cdot \exp\left(-\frac{I(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2kT}\right) d\omega_1 d\omega_2,$$

эта формула показывает вероятность обнаружения молекулы, которая попала в интервал скоростей $d\omega_1 d\omega_2$. Мы можем рассчитать среднюю энергию

$$\bar{E}_{\text{вращ.}} = \int \frac{I(\omega_1^2 + \omega_2^2)}{2} dW_{\text{вращ.}} = kT,$$

то есть по $kT/2$, значит всего две степени свободы.

6.1.3 Колебательное движение

Рассмотрим вероятность

$$dW_{\text{колеб.}} = e^{(m\dot{q}^2 + \kappa q^2)/2kT} \cdot \frac{d\dot{q} dq}{z_{\text{колеб.}}} = \frac{\Omega}{2\pi kT} \cdot e^{-p^2 q/2\mu kT} \cdot e^{-\mu\Omega^2 q^2/2kT} dp_q dq,$$

но

$$\bar{E}_{\text{пот. колеб.}} = kT/2 \text{ и } \bar{E}_{\text{кин. колеб.}} = kT/2,$$

а полная $\bar{E} = \bar{E}_{\text{пот. колеб.}} + \bar{E}_{\text{кин. колеб.}}$.

6.1.4 Итоги рассуждений

Из всего этого следует знать, что на каждую степень свободы приходится по $kT/2$, в результате полная энергия

$$U = N \cdot \frac{kT}{2} \cdot (3 + j_{\text{вращ.}} + 2 \cdot j_{\text{колеб.}}),$$

для разных молекул j разные, так, например, для молекул на рис. 6.2 для первой $j_{\text{вращ.}} = 2$, а для второй $j_{\text{вращ.}} = 3$.

Как рассчитать число колебательных степеней свободы: пусть у нас молекула $n_{\text{атомн.}}$, тогда надо разложить по трём компонентам

$$3 \cdot n_{\text{атомн.}} = j_{\text{вращ.}} + j_{\text{колеб.}},$$

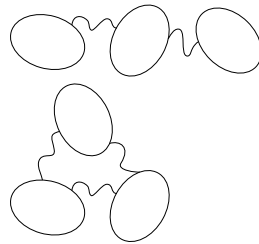


Рис. 6.2: Молекулы

откуда получается

$$j_{\text{колеб.}} = 3 \cdot n_{\text{атомн.}} - j_{\text{вращ.}}$$

формула для определения количества колебательных степеней свободы.

Например, молекула H_2O имеет такую структуру как на рис. 6.3, атомы очень велики и при комнатной температуре малы для линейной молекулы; а если структура нелинейная, то возможно вращение вокруг трёх осей и $j_{\text{вращ.}} = 3$. В итоге $j_{\text{вращ.}} = 3n_{\text{атомн.}} - 3 - j_{\text{кол.}}$.

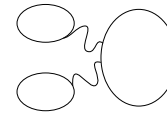


Рис. 6.3: Молекула воды

Далее мы берёмся определить количество тепла δQ , которое пошло на увеличение внутренней энергии системы и это изменение определяется следующим правилом: $\delta Q = \delta U$. Мы можем посчитать теплоёмкость при постоянном объёме, по определению

$$C_V = \frac{\delta Q}{\delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V =_{(\text{в нашем случае})} \frac{Nk}{2} \cdot (3 + j_{\text{вращ.}} + 2j_{\text{колеб.}}),$$

для двухатомной молекулы $j_{\text{вращ.}} = 2$, $j_{\text{колеб.}} = 1$ и когда количество молекул $N = N_A$, то есть мы рассматриваем один моль газа, то $N_A k = R$, поэтому $C_V = \frac{7}{2}R$.

Вот то, что мы получили — при классическом распределении, то есть должно выполняться распределение Максвелла-Больцмана и непрерывно изменяются энергии: поступательная, вращательная и колебательная. Из квантовой механики эксперименты показали, что зависимость не всегда непрерывна, смотрим следующий график на рис. 6.4. Оказалось, теплоёмкость от температуры зависит, характеристические температуры $T_{\text{хар. вращ.}}$ и $T_{\text{хар. колеб.}}$ имеют место. При температурах $> T_{\text{хар. вращ.}}$ включается в работу вращательная энергия, а после $T_{\text{хар. колеб.}}$ — колебательная энергия и та формула, полученная из классического рассмотрения, оказывается не соответствующей опыту и надо найти те предположения, из которых получился неверный ответ.

Рис. 6.4: Квантовое распределение

Мы знаем, что классическая статистика Максвелла-Больцмана является приближенной, но есть ещё одно такое предположение: когда мы рассматриваем dW/dt (рис. 6.5). Ясно, что кривые описывают дискретность распределения по энергетическим уровням, ширина порядка kT . Если $\delta\epsilon \ll kT$, то характеристическая кривая описывает распределение молекулы по энергиям, но если не выполняется, не можем рассматривать кривую как непрерывную, здесь пренебрегать дискретностью уже нельзя. Это вопрос о том, сколько надо взять точек, чтобы описать кривую.

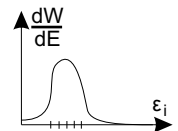


Рис. 6.5:

И, таким образом приближая непрерывность спектра, перестаёт работать для вращательных, затем колебательных степеней свободы и в определённом

случае для поступательных. Мы знаем, что выполняется условие $\delta\varepsilon_{\text{поступ.}} \ll \ll \delta\varepsilon_{\text{вращ.}} \ll \delta\varepsilon_{\text{колеб.}} \ll \delta\varepsilon_{\text{элек.}}$ — переход электрона с одного уровня на другой. Теперь, если есть изменение температуры, то в первую очередь нарушается последнее неравенство, то есть $kT \lesssim \delta\varepsilon_{\text{колеб.}}$, дальше будет $kT \lesssim \delta\varepsilon_{\text{вращ.}}$, вроде бы должно существовать и $kT \lesssim \delta\varepsilon_{\text{поступ.}}$, но это настолько низкие температуры, что газ сжижается и ничего не получается.

Далее нам надо определить $\delta\varepsilon_{\text{колеб.}}$, $\delta\varepsilon_{\text{вращ.}}$ и $\delta\varepsilon_{\text{поступ.}}$ чтобы определить, когда происходят переходы. Мы знаем, что колебательный спектр определяется следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{колеб.}} = \hbar\Omega \cdot \left(j + \frac{1}{2}\right),$$

соответственно $\delta\varepsilon_{\text{колеб.}} \simeq \hbar\Omega$, поэтому мы можем ввести характеристическую $T_{\text{хар.колеб.}}$, что $\delta\varepsilon_{\text{колеб.}} = kT_{\text{хар.колеб.}}$ и определить $T_{\text{хар.колеб.}} = \frac{\hbar\Omega}{k} \sim 10^3 \div 10^4 \text{К.}$ (для колебаний $\Omega \sim 10^{14} \div 10^{15}$ герц).

Теперь вращательный энергетический спектр, из механики мы знаем, что

$$\varepsilon_{\text{вращ.}} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I},$$

где I — момент инерции, соответственно, мы можем вычислить $T_{\text{хар.вращ.}} =$ энергетический зазор $\hbar^2/8\pi I k$ (для H_2 это $\simeq 85\text{К.}$, для дейтерия D_2 это $\simeq 45\text{К.}$). Оценим, чему равняется

$$\varepsilon_{\text{поступ.}} = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \left(\frac{j_x^2}{L_x^2} + \frac{j_y^2}{L_y^2} + \frac{j_z^2}{L_z^2}\right),$$

надо взять $j \sim 1$, тогда мы найдём $\delta\varepsilon_{\text{поступ.}}$:

$$\delta\varepsilon_{\text{поступ.}} = \frac{\hbar^2}{2mL^2},$$

откуда

$$T_{\text{хар.поступ.}} \sim 1 \div 10\text{К.}$$

— слишком низкие и газ сжижается.

Чтобы больше аккумулировать их расчёт, надо учесть энергетический уровень и те энергетические спектры, которые следуют из квантовой механики.

6.2 Квантовая теория теплоёмкостей газов

Рассмотрим сначала для поступательных:

6.2.1 Расчёт для поступательной теплоёмкости

Поскольку внутренняя энергия — сумма трёх энергий, можем рассмотреть внутреннюю энергию связанную с поступательной, колебательной и вращательной энергиями. Я выпишу выражения для энергетического спектра поступательного движения:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \left(\frac{j_x^2}{L_x^2} + \frac{j_y^2}{L_y^2} + \frac{j_z^2}{L_z^2}\right),$$

мы знаем, чтобы рассчитать внутреннюю энергию не нужно рассматривать систему целиком, достаточно знать статистическую сумму. Итак, у нас есть по степеням свободы

$$W_{i \text{ пост.}} = \frac{e^{-U_{i \text{ пост.}}/kT}}{z_{\text{пост.}}},$$

мы знаем, что

$$z_{\text{пост.}} = \sum_i e^{-\varepsilon_{\text{пост.}}/kT},$$

поскольку $\delta\varepsilon_{\text{пост.}} \ll kT$ всегда, это значит, что мы можем сумму заменить на интегрирование, то есть

$$z_{\text{пост.}} = \left(\int e^{-\frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{j_x^2}{kTL_x^2}} dj_x\right) \cdot \left(\int e^{-\frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{j_y^2}{kTL_y^2}} dj_y\right) \cdot \left(\int e^{-\frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{j_z^2}{kTL_z^2}} dj_z\right).$$

Мы видим, что интегралы однотипные и достаточно посчитать один, итак, пределы вообще от единиц, но если сделать от нуля, ничего не изменится, так как дискретный шаг очень маленький. Эти интегралы \int_0^∞ очень легко считать: $L_x L_y L_z = V$ — объём сосуда где находится газ, далее остальные коэффициенты дадут нам следующее выражение:

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

— такой ответ.

После того, как мы сосчитали статистическую сумму связанную с поступательной энергией, мы вспомним, что

$$U_{\text{пост.}} = NkT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} z_{\text{пост.}} =$$

константы уходят, получаем

$$= \frac{3}{2} NkT = (\text{для одного моля}) \frac{3}{2} RT,$$

то есть то, что мы получали раньше при классическом рассмотрении, $C_V = \frac{3}{2}R$.

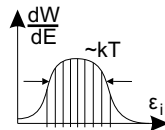
6.2.2 Расчёт теплоёмкости вращательного движения

Далее теплоёмкость вращательного движения, мы действуем по той же схеме, мы находим статистическую сумму и далее можем рассчитать влияние энергии и теплоёмкости. Я напишу, что энергетический спектр для вращательного движения выглядит несколько по-иному: $\varepsilon = \hbar^2 j(j+1)/2I$, где I — момент инерции, причём каждый энергетический уровень вырожден и $q_i = 2j + 1$; соответственно, мы должны рассчитать статистическую сумму

$$z_{\text{вращ.}} = \sum_j q_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \cdot e^{-(\hbar^2/2I)j(j+1)}.$$

Ясно, что тут возможны два предельных случая — высоких и низких температур, если $\ll kT$, то можно заменить на интегрирование, то есть $T_{\text{хар.вращ.}} \ll T$ и $T_{\text{хар.вращ.}}$ — то, что стоит под знаком экспоненты, то есть

$$\exp(-T_{\text{хар.вращ.}} j(j+1)/T).$$



Если выполняется это условие, получаем следующий результат, смотрим первый случай высоких температур:

$$z_{\text{вращ.}} = \int_0^{\infty} e^{-T_{\text{хар.вращ.}} j(j+1)/T} dj(j+1) =$$

если возьмём производную по j , то получим достаточно простое выражение

$$= \int_0^{\infty} e^{-T_{\text{хар.вращ.}} S/T} dS \simeq \frac{T}{T_{\text{хар.вращ.}}}.$$

Таким образом мы посчитали статистическую сумму в области высоких температур, далее пользуясь формулой

$$U_{\text{вращ.}} = NkT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{вращ.}} = NkT,$$

получается $C_{V,\text{вращ.}} = R$.

Рассмотрим второй случай, когда выполняется обратное условие, то есть $T \ll T_{\text{хар.вращ.}}$, в этом случае мы видим, что у нас с ростом j показатель экспоненты быстро падает, то есть мы можем ограничиться только первыми младшими членами суммы, а остальные — малые элементы поправки; итак, $j = 1$: $z_{\text{вращ.}} = 1 + 3e^{-2T_{\text{хар.вращ.}}/T}$, температура при $T \rightarrow 0$ также $\rightarrow 0$.

Мы рассмотрели чему равняется теплоёмкость при учёте квантовых уровней в предельных высоких и низких температурах (внутренняя энергия и теплоёмкость при температуре стремящейся к нулю также стремятся к нулю).

И последний раздел:

6.2.3 Теплоёмкость колебательного движения

Для колебательного движения $\varepsilon_{\text{колеб.}} = \hbar\Omega(j + \frac{1}{2})$, вырождение отсутствует, то есть для любого энергетического уровня соответствует одно квантовое состояние и далее нужно посчитать статистическую сумму:

$$z_{\text{колеб.}} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-(\hbar\Omega/kT) \cdot (j + \frac{1}{2})} =$$

это геометрическая прогрессия, поэтому всё легко считается в любом случае

$$= \frac{e^{-\hbar\Omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\Omega/kT}} = \frac{2}{\text{sh } \hbar\Omega/2kT}$$

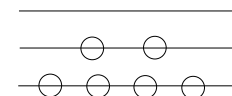
и мы можем посчитать внутреннюю энергию. Рассмотрим предельные случаи:

1. $kT \gg \hbar\Omega$, это означает, что в экспоненте малая величина, её мы можем разложить в ряд: $\simeq 1 + 1/\Omega$ и $z_{\text{колеб.}} = kT/\hbar\Omega$ или

$$U_{\text{колеб.}} = NkT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{колеб.}} = NkT,$$

то есть то, что мы получали в классическом пределе $C_V \simeq R$.

2. $kT \ll \hbar\Omega = kT_{\text{хар.колеб.}}$, в этом случае показатель экспоненты — большая величина, соответственно сама экспонента — величина малая, мы можем разложить в ряд Тейлора:



$$z_{\text{колеб.}} = e^{-\hbar\Omega/2kT} \cdot (1 + e^{-\hbar\Omega/kT}),$$

после этого подставим в выражение $U_{\text{колеб.}}$ и продифференцируем, в результате

Рис. 6.6: Учитываем первые два уровня только

$$U_{\text{колеб.}} = N\hbar\Omega \cdot \left(\frac{1}{2} + e^{\hbar\Omega/kT} \right),$$

то есть всё равно осцилляторным колебаниям (первое слагаемое) и части атомов возбуждается (второе слагаемое).

Соответственно

$$C_{V,\text{колеб.}} = Nk \cdot \left(\frac{\hbar\Omega}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\hbar\Omega/kT}$$

и ситуация здесь та же самая, если не учитывать нулевой уровень, то всё стремится к нулю. Это общее свойство, что при $T \rightarrow 0$ выполняется $C_V \rightarrow 0$.

Мы рассмотрели задачу о внутренней энергии газа и в предельных случаях высоких и низких температур, которые показывают, что внутренняя энергия и

изохорная теплоёмкость стремятся к нулю. Про характеристический свойства я уже говорил, при высоких температурах $T = 10^7 \div 10^8$ К. это работает. Для вращательной температура ниже и вырождение вращательной энергии наиболее легко выражается для лёгкого газа H_2 .

Итак, мы рассмотрели одно- и двухатомные газы, знаем как получить формулы на многоатомные и далее рассмотрим кристаллы.

действительно, при $T \rightarrow 0$: $C_V \rightarrow 0$, но закон экспоненциальный, а эксперимент говорит, что по T^3 . На самом деле, оказывается, есть высокие и низкие частоты одновременно, есть некоторое распределение.

Глава 7

Тепловое движение в кристаллах. Фаноны

Если у нас много атомов, то появляются новые взаимодействия, то есть кристаллическая решётка устроена как на рис. 7.1, их тут N штук. Первое, что приходит в голову — они все колеблются вокруг своей точки равновесия, кристаллическая структура трёхмерная, любой атом может колебаться в трёх направлениях, из классики на каждую по kT , всего $3kT$ и на число атомов: $3NkT$ — внутренняя энергия кристалла.

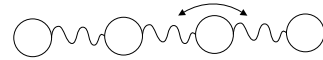


Рис. 7.1: Кристалл

Вращательное движение не связано с тепловым движением, это микроскопическое движение. Тогда $C_V = 3R$ на один моль кристалла (продифференцировали по температуре). Оказывается, что для многих кристаллов эта формула справедлива, для достаточно высоких температур и тяжёлых кристаллов или константой упругости малой величины (свинец). Но когда речь о кристаллах с двухатомными молекулами и жёсткой константой упругости, оказывается, функция не годится.

В 1818 году впервые Дюлог и Пти открыли закон, что на самом деле теплоёмкость зависит от температуры и $C_V \sim T^3$ — даёт эксперимент. Ясно, что необходимо вспомнить колебательные движения, из квантовой механики спектр дискретный и можно поправить, для этого рассчитаем статистическую сумму и простая модель, что все колебания происходят с одной частотой Ω и

$$z_{\text{колеб.}} = \frac{2}{\text{sh } \hbar\Omega/2kT}.$$

Смотрим низкие температуры $kT \ll \hbar\Omega$, рассчитаем по формуле для

$$C_{V,\text{колеб.}} = \frac{3Nk}{n} \cdot \left(\frac{\hbar\Omega}{kT}\right)^2 \cdot e^{-\hbar\Omega/kT},$$

7.1 Частотный спектр колебаний атомов кристалла

Когда атомы объединены в кристалл, частота не одна, а существует распределение колебаний по спектру частот, рассмотрим цепочку одинаковых атомов на рис. 7.2, мы рассматриваем атом с номером n , будем считать, что взаимодействие с ближним атомом сильное, а с дальними слабое и пренебрегаем; считаем, что у них масса m , есть координаты, равные ξ_{n-1} , ξ_n и ξ_{n+1} .

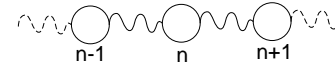


Рис. 7.2: Цепочка атомов

Сила, действующая на n -ый атом $F_{n,n-1} = -\kappa \cdot (\xi_n - \xi_{n-1})$, соответственно сила, которая действует на n -ый атом описывается по закону Ньютона:

$$m\ddot{\xi}_n = -\kappa \cdot (\xi_n - \xi_{n-1}) - \kappa \cdot (\xi_n - \xi_{n+1}) = \kappa \cdot (\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1}),$$

мы получаем цепочку уравнений и надо найти решение уравнения, ищем в следующем виде, считаем, что

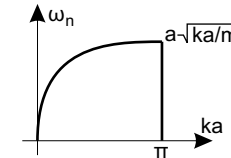
$$\xi = \xi_0 \cdot e^{i(\omega t - kx)} = \xi_0 \cdot e^{i \cdot f \cdot a \cdot n},$$

обозначаем за a — расстояние между атомами.

Мы ищем решение в виде волны, если мы подставим это решение в уравнение, то получим связь между частотой и волновым вектором

$$-\omega^2 = \frac{\kappa}{m} \cdot (e^{-ifax} - 2 + e^{ifax}) \Rightarrow \omega = 2\sqrt{\kappa/m} \cdot \sin(fa/2), \quad (7.1.1)$$

длина волны $\lambda = 2\pi/f$, это колебания, которые бегут по кривой решения, то есть спектр выглядит таким образом:



— кусок синусоиды. Формула (7.1.1) определяет закон дисперсии волн. Волновые числа f_k и частоты ω_k пробегают дискретный ряд значений. Однако, поскольку число атомов N весьма велико при не малых значениях k , интервал

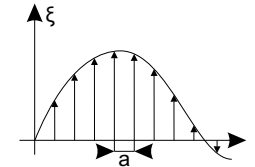


Рис. 7.3: Распределение колебаний

между f_k и $f_{k\pm 1}$ столь мал, что можно считать f и ω_f практически непрерывно изменяющимися величинами.

Длина волны не может быть $< a$, таким образом $\lambda > a$ и даже $2a$ (когда у соседних атомов один идёт вниз, другой вверх). Эта формула показывает, что частота не одинакова и $\omega = \sqrt{kx/m}$, если этот факт правильно учесть, то теплоёмкость будет уже правильно отражать ситуацию.

7.2 Движение в кристаллах, фононный газ

27.10.05

Акустические колебания решётки — это единственный общий для всех кристаллов вид теплового движения. При низких температурах, когда оптические колебания выморожены, этот вид движения вообще единственно возможный. Акустические колебания представляют собой продольные и поперечные волны различной частоты и интенсивности, которые распространяются со скоростью звука во всех направлениях, отражаясь от границ кристалла.

Это подсказывает аналогию с излучением. То, что агентом, переносящим акустические колебания, является материальная структура кристалла, а не вакуум, сказывается лишь на их спектре, ограниченном сверху предельной частотой ν_m . Последнее обстоятельство, однако, ничуть не мешает гармонические колебания кристалла рассматривать так же, как и любые другие, будь то колебания молекул или вакуума. Колебания решётки кристалла, как и всякие иные, должны быть проквантованы. Поскольку это уже далось неоднократно, теперь достаточно просто условиться рассматривать их как квантовые осцилляторы со всеми присущими им особенностями, включая нулевую энергию.

Не повторяясь во всем подробностях, напомним лишь, что каждое квантованное колебание с частотой ν обладает энергией

$$E = \left(N + \frac{1}{2}\right) h\nu = N\varepsilon + \frac{\varepsilon}{2}.$$

Оно может быть заменено эквивалентной совокупностью N частиц с энергией, равной $\varepsilon = h\nu$. Так как спектр колебаний широк ($0 < \nu \leq \nu_m$), эти квазичастицы, названные фононами (звуковыми квантами), могут заметно отличаться друг от друга по энергии: $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{max} = h\nu_m$. Таким образом, мы получаем обычную для газа картину: в объёме, ограниченном поверхностью кристалла, находится множество частиц-«фононов», распределённых по их энергиям ε в количестве $N(\varepsilon)$.

Само по себе только это обстоятельство ещё не даёт оснований для использования лексики и расчётных методов газовой модели. Это становится возможным, если, помимо энергии, сопоставить каждому фонону также и некоторый

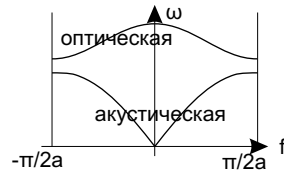


Рис. 7.4: Ветви

импульс, который по аналогии с фотонным газом определяется как $\vec{p} = h\vec{k}$. Как уже было установлено при анализе колебаний одномерной цепочки, k изменяется в пределах $-1/2a \leq k \leq 1/2a$. Так как это верно по отношению к любой из осей кристалла, любая проекция импульса фонона определена в интервале $(-h/2a, h/2a)$, а его абсолютная величина $p = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2}$ не превышает $h\sqrt{2}/2a$.

Основной механической характеристикой фононного газа, как и всякого другого, является связь между энергией и импульсом его частиц $\varepsilon(p)$. На примере одномерной цепочки видно, что эта зависимость, повторяющая $\nu(k)$, отнюдь не линейна,

$$\varepsilon = \varepsilon_{max} \cdot \sin\left(\frac{\pi ap}{h}\right).$$

В трёхмерном случае она ещё сложнее и может оказаться разной для колебаний различных поляризаций и направлений движения. Однако связь ε и p при малых p всегда линейна:

$$\varepsilon = v_0 p, \quad p \ll p_{max},$$

где v_0 — скорость звука.

Введением представлений фононной модели достигается неожиданный результат: тепловое движение в твёрдом теле — жёстко связанном агрегате атомов — качественно сводится к газовому феномену. Кристалл представляется просто-напросто резервуаром для находящегося в нём газа фононов, обладающих любыми импульсами и энергиями в допустимых пределах и двигающихся во всех направлениях со скоростью звука. Число различных состояний движения фонона в единице объёма, как было установлено в предыдущем параграфе, определяется формулой

$$d\Gamma = 3 \cdot 4\pi q^2 dq = 3 d\vec{q},$$

которая в переводе на корпускулярный язык выглядит следующим образом:

$$d\Gamma = 3 \frac{d\vec{p}}{h^3} = \frac{3p^2 dp d\Omega}{h^3} = 3 \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}. \quad (7.2.2)$$

Таким образом, плотность состояний в интервале $(p, p + dp)$ в фононном газе втрое больше, чем в максвелловском, и в $3/2$ раза больше, чем в фотонном. Это связано с тем, что состояние классической частицы однозначно задано указанием импульса, а фотон в аналогичном состоянии может находиться в двух модификациях, различающихся поляризацией. Фононы же бывают трёх сортов: поперечные — двух видов, как и фотоны, и продольные.

В статистическом же отношении фононы ничем не отличаются от фотонов. В условиях равновесия среднее число фононов в состоянии с данной энергией \bar{N} определяется, как и для всякого осциллятора, формулой

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} N \cdot \frac{\exp(-N\varepsilon/kT)}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(-N\varepsilon/kT)} = \frac{1}{\exp(\varepsilon/kT) - 1}.$$

Поэтому плотность фононов с энергией ε такова:

$$d\tilde{n} = \bar{N} d\Gamma = \frac{3}{\exp(\varepsilon/kT) - 1} \cdot \frac{d\vec{p}}{h^3} = \frac{12\pi}{\exp(\varepsilon/kT) - 1} \cdot \frac{p^2 dp}{h^3}. \quad (7.2.3)$$

Она лишь статистическим весом $3/2$ отличается от аналогичного распределения фотонов.

Приближение Дебая. Несмотря на такое подобие, употребить с пользой распределение (7.2.3) труднее, чем его фотонный аналог. Сложность состоит в том, что связь энергии с импульсом, которую необходимо знать, чтобы выполнить любой конкретный расчёт, носит линейный характер лишь при $\varepsilon \ll \varepsilon_{max}$. При ε , близких к ε_{max} , эта зависимость нелинейна даже в случае одномерной цепочки. Ещё сложнее она в реальном трёхмерном кристалле со своей специфической кристаллической структурой и анизотропией. Чтобы, не вникая в детали, учесть главную особенность кристалла — конечность спектра частот, проще всего принять, что линейное соотношение $\varepsilon = v_0 p$ остаётся в силе вплоть до самых высоких энергий, а фононы с $\varepsilon > v_0 p_{max}$ и соответственно с $p > p_{max}$ не существуют. Таково приближение Дебая (см. рис. 7.2), которое, конечно, не может претендовать на полное соответствие с экспериментом, но качественное и даже полукорректное согласие обеспечивает.

В приближение Дебая главное, что отличает фононный газ от фотонного, — это ограниченность спектра энергий и диапазона изменения импульса. Остальные свойства и характеристики модели те же, разве что в скорости передвижения по кристаллу звуковые кванты не могут соперничать с фотонами ($v_0 \ll c$), да ещё поляризованы они иначе: не только перпендикулярно к направлению движения, но и вдоль него.

Максимальное значение энергии и импульса в трёхмерной решётке, как и в линейной, определяются тем, что плотность различных колебаний, то есть всех возможных состояний фонона, конечна и равна числу степеней свободы, приходящихся на единичный объём кристалла. Так как каждый атом может колебаться лишь в трёх взаимно перпендикулярных направлениях, то при плотности частиц n число степеней свободы в 1см^3 есть $3n$, и оно должно быть равно, согласно (7.2.2),

$$\int d\Gamma = \frac{3}{h^3} \cdot \int_0^{p_{max}} 4\pi p^2 dp = \frac{4\pi}{h^3} \cdot p_{max}^3 = 3n.$$

Поэтому в приближении Дебая

$$\varepsilon_{max} = v_0 p_{max} = v_0 h \cdot \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3}.$$

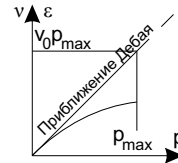


Рис. 7.5: Описание акустической ветви

Не претендуя на высокую точность, эта оценка правильно отражает суть дела и даже порядок величины ε_{max} . Из неё видно, что лишь при $n \rightarrow \infty$, когда кристалл превращается в сплошную среду, становится возможным появление фононов сколь угодно больших энергий. Во всяком же кристалле, реально встречающемся в природе, плотность не больше $10^{23} \frac{1}{\text{см}^3}$, так что при $v_0 = 3 \cdot 10^5 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ энергия акустических фононов не превышает $\varepsilon_{max} = 5 \cdot 10^{-14} \text{эрг} \simeq 0.03 \text{эВ}$.

Существование энергетического потолка, обусловленного дискретной природой кристалла, является причиной того, что имеется качественная разница в поведении фотонного и фононного газа. Если при $kT \ll \varepsilon_{max}$ их отличает лишь скорость передвижения и поляризация, то при $kT \sim \varepsilon_{max}$ и выше фононный газ преобразуется и становится совсем не похож на фотонный, который при всех температурах ведёт себя одинаковым, сугубо квантовым образом.

Несомненно также, что фононы не являются материальными частицами в подлинном смысле слова, как фотоны. Это видно хотя бы из того факта, что, попробовав определить массу фонона соотношением $p = mv_0$, даже в приближении Дебая получаем абсурдный результат: $\varepsilon = pv_0 = mv_0^2$, вместо общеизвестной формулы Эйнштейна $\varepsilon = mc^2$. Кроме того, движение фонона как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении не приводит к изменению положения центра масс колеблющейся цепочки атомов. Иначе говоря, перемещение фонона в гравитационном поле не способно изменить его энергии подобно тому, как это происходит при падении фотона. Таким образом, аналогия с фотоном по существу ограничена уже тем, что фонону нельзя сопоставить массы как меры энергии и гравитации. Следовательно, считать фонон частицей можно лишь чисто условно в рамках модели, призванной описать тепловое движение в твёрдом теле по аналогии с газом.

Теплоёмкость решётки. Энергия движения кристалла с волновой точки зрения есть средняя суммарная энергия всех видов колебаний решётки, а с корпускулярной — нулевая энергия плюс энергия всех имеющихся в наличии фононов. Плотность её

$$u = \int_0^{\varepsilon_{max}} \bar{E} d\Gamma = u_0 + \int_0^{\varepsilon_{max}} \varepsilon d\tilde{n}, \quad (7.2.4)$$

где $\bar{E} = \varepsilon/2 + \varepsilon\bar{N}$ в соответствии с тем, что было. Тепловым вкладом в неё является только энергия фононов. Нулевая энергия u_0 , сохраняющаяся и при $T = 0$, имеет сугубо квантовое происхождение. Она является мерой механического движения, в котором неизбежно пребывают связанные взаимодействием частицы, подчиняющиеся волновой механике.

Распределения $d\tilde{n}$ и $d\Gamma$, необходимые для вычисления слагаемых энергий, в приближении Дебая $\varepsilon = v_0 p$ представимы в виде

$$d\Gamma = \frac{12\pi\varepsilon^2 d\varepsilon}{v_0^3 h^3}, \quad d\tilde{n} = \bar{N} d\Gamma = \frac{12\pi\varepsilon^2 d\varepsilon}{[\exp(\varepsilon/kT) - 1] v_0^3 h^3}.$$

Определённая нулевая энергия легко вычисляется с помощью первого выражения:

$$u_0 = \frac{1}{2} \cdot \int_0^{\varepsilon_{max}} \varepsilon d\Gamma = \frac{3\pi\varepsilon_{max}^4}{2v_0^3 h^3} = \frac{9}{8} k\Theta n.$$

Появившаяся в последнем выражении температура Дебая

$$\Theta = \frac{\varepsilon_{max}}{k} = \frac{v_0 h}{k} \cdot \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} \quad (7.2.5)$$

является единственным параметром, от которого зависит плотность энергии колебаний:

$$u = u_0 + \frac{12\pi}{h^3 v_0^3} \cdot \int_0^{\varepsilon_{max}} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{9}{8} \cdot k\Theta n + 9nkT \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Полная дебаевская энергия решётки

$$\mathfrak{E}_D = uV.$$

Для одного грамм-моля вещества

$$\frac{\mathfrak{E}_D}{R\Theta} = \frac{9}{8} + 9 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Видно, что эта величина является универсальной функцией отношения T/Θ . Равным образом и молярная теплоёмкость решётки

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathfrak{E}_D}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(\mathfrak{E}_D/\Theta)}{\partial(T/\Theta)}\right)_V = C_V \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad (7.2.6)$$

поскольку $\Theta = \Theta(V)$, а дифференцирование выполняется при постоянном объёме.

Теплоёмкость кристаллов, как и свободно движущихся молекул, ведёт себя по-разному при низких и высоких температурах. Температура Дебая играет роль характеристической температуры, вблизи которой вымораживается колебательное движение. Ориентируясь на типичные значения скорости звука и плотности частиц в твёрдом состоянии, можно оценить Θ с помощью (7.2.5): $\Theta \simeq 360\text{K}$. Хотя это очень грубая оценка, дающая лишь представление о масштабе величины, для металлов она достаточно хороша: для алюминия, например, $\Theta = 400\text{K}$, а для меди — 320K . Для ионных кристаллов, как правило, эти температуры ниже: для $NaCl$ — 280K , для KCl — 230K , для KBr — 180K . Но наиболее низки температуры Дебая у молекулярных кристаллов и твёрдых благородных газов. Необходимо отметить, что эти данные не рассчитаны, а извлечены из сопоставления теории и эксперимента. Отклонения от

расчётных величин всегда имеют место, но они относительно невелики и закономерны. Теория Дебая в изложенном виде не только огрубляет спектр колебаний кристалла, но и игнорирует различие между продольными и поперечными колебаниями, характеризующимися разной скоростью распространения. По этим причинам, а также вследствие анизотропии, если таковая имеется, Θ обычно оказывается функцией температуры, изменяясь в пределах 10% своей величины, рассматриваемой как подгоночный параметр. Любые постоянные значения температур Дебая являются либо ориентировочными, либо эффективными. Этого, однако, вполне достаточно, чтобы заметить явно выраженную тенденцию к росту температуры Дебая с повышением прочности решётки. Она объясняется установленной ранее пропорциональности между $\Theta = hv_m/k$ и упругой постоянной. Последняя тем больше, чем круче потенциальная яма, а это достигается посредством её углубления. Температура Дебая для решётки алмаза равна 1860K .

Сравним теперь состояния кристалла ниже и выше температуры Дебая. При достаточно низких температурах интегрирование можно распространить до бесконечности без ущерба для результата:

$$u = u_0 + \frac{4\pi^5 k^4}{5v_0^3 h^3} \cdot T^4 = \frac{9}{8} \cdot k\Theta n \cdot \left[1 + \frac{8\pi^4}{15} \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4\right] \text{ при } T \ll \Theta. \quad (7.2.7)$$

Так как существование потолка энергии в этом случае не играет роли, всё отличие фононного слагаемого в этой формуле от его фотонного аналога сводится к множителю $3/2$, учитывающему число поляризаций, да к замене c на v_0 . Нетрудно видеть также, что всюду в пределах этой сугубо квантовой области вклад нулевых колебаний соизмерим с тепловым. Что касается молярной теплоёмкости, то согласно (7.2.6), она возрастает по «закону T^3 Дебая»:

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} \cdot R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3,$$

то есть так же быстро, как и в фотонном газе.

Этот рост резко тормозится с приближением к температуре Дебая, а при значительном превышении её останавливается вовсе. В самом деле, в высокотемпературном пределе можно ограничиться первыми членами разложения

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right) = kT \cdot \left[1 + \frac{1}{12} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 + \dots\right],$$

что при подстановке в (7.2.4) даёт

$$u = 3nkT \cdot \left[1 + \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \dots\right].$$

Когда с ростом температуры все поправочные члены исчезают, остаётся классическое выражение для плотности энергии, следующее из закона равнораспределения: $\mathcal{E}_D = 3NkT$ — по kT на каждую из трёх степеней свободы колебательного движения N атомов. В этом пределе и

$$C_V = 3N_0k = 3R$$

в точности согласуется с классическим результатом теории теплоёмкости. Он известен как закон Дюлонга и Пти: «молярная теплоёмкость твёрдых тел равна 6 кал/(моль·К) независимо от температуры».

Ничего подобного закону Дюлонга и Пти не могло иметь места в фотонном газе. Поскольку для фотонов $\Theta = \varepsilon_{max}/k = \infty$, первый из рассмотренных здесь предельных случаев распространяется на весь диапазон температур. Достижение классического предела в случае колебаний решётки — прямое следствие ограниченности их спектра. С волновой точки зрения колебания решётки носят квантовый характер лишь до тех пор, пока часть из них выморожена. Но при $T \gg \Theta$ даже самые высокочастотные колебания приводятся в состояние возбуждения и могут быть описаны классически. Благодаря этому твёрдое тело подчиняется принципу соответствия в той же самой степени, что и газ.

С корпускулярной точки зрения средняя энергия фононов в области низких температур, при $T \ll \Theta$, порядка kT , а быстрое возрастание $u(T)$ в (7.2.7) объясняется уплотнением фононного газа: $\tilde{n} \sim T^3$. При более высоких температурах ($T \gg \Theta$) рост средней энергии фононов стремится к пределу $\bar{\varepsilon} \sim k\Theta$, а плотность фононов продолжает возрастать, но уже линейно: $\tilde{n} \sim n(T/\Theta)$, как и $u = \bar{\varepsilon}\tilde{n} + u_0$.

Иначе обстоит дело со средней энергией теплового движения атомов, которые в отличие от фононов сохраняются в числе при любых температурах: $n = \text{const}$. Их средняя квадратичная скорость (а также распределение по скоростям) правильно описывается классической статистикой только при температурах выше дебаевской. Ниже этой температуры, в сугубо квантовой области, средняя энергия теплового движения атомов существенно меньше классической величины, а её температурная зависимость более резкая.

Глава 8

Термодинамика

8.1 Первое начало термодинамики

Вы знаете, что внутреннюю энергию тела можно поменять двумя способами: нагреть или заставить тело совершить некоторую работу по отношению к другим телам, так получается закон сохранения $\delta U = \delta Q - \delta A$ (принесённое тепло и работа).

Всё обсчитывается в статистической механике, выражение для полной внутренней энергии

$$dU = d \left(\underbrace{\sum_i N_i \varepsilon_i}_{\text{Сумма по всем внутренним состояниям системы}} \right) = \sum_i (dN_i) \varepsilon_i + \sum_i N_i d\varepsilon_i.$$

Изменение энергетического уровня может быть связано с изменением размеров ящичка, например, вы изучаете с помощью статистических средств газ и тут вставили поршень, чтобы изучить сам газ. Частица действует на него с какой-то силой, мы напишем производную этой силы: $f_i dL_x$ где L_x — размер, на который увеличился ящичек. Подставляем $d\varepsilon_i = -f_i dL_x$, дальше $-PL_y L_z L_x$ или, другими словами, если сообразить, что $L_y L_z dL_x$ — изменение объёма, то работа равна $-P dV$. Так что два слагаемых перепишем как $-P dV$, изменение энергии обусловлено смещением уровня за счёт внешних обстоятельств, много может быть приписано изменений внутренней энергии системы.

Далее, уточним нашу нотацию внутренней энергии, определим для каждого состояния и будем использовать следующие обозначения для изменений: dU , dT и dP — полные дифференциал, а для изменения тепла, подведённого

к системе пример δQ и за работу $-\delta A$. Причина, что там можем однозначно сказать чему равняется соответственное изменение параметра, а что касается этих, зависит от того, по какому пути изменялось состояние газа.

Ещё раз напишем как выглядит в дифференциальном приближении первое начало термодинамики:

$$dU - \delta Q = P dV,$$

так вот, по поводу изменения внутренней энергии и частной связи с теплом делается следующее утверждение в рамках статистической механики: руководствуемся каноническими текстами, наше распределение перераспределится по уровням энергии. Так вот, перераспределение частиц по внутренней уровням связано трактовкой с изменением в статистической механике энтропии, которая известна в следующем обличии: $S = k \ln W$, где W — число микросостояний соответствующего макросостояния. Соответственно, оно принимает максимальное значение и здесь переключка с термодинамикой.

Для равновесного состояния вы энтропию знаете:

$$\frac{S}{k} = -\alpha N + \beta U \pm \sum_i q_i \ln(1 \mp e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}),$$

где N — число частиц, β — принято использовать для обозначения $1/kT$, а $\alpha = \mu/kT$ — связано с химическим потенциалом. Если мы возьмём дифференциал от левой и правой частей этого уравнения, то в конечном итоге получим следующее утверждение:

$$\frac{dS}{k} = -\alpha dN + \beta dU.$$

Отсюда следует утверждение, что изменение внутренней энергии при постоянном объёме можно записать в виде $dU = \delta Q = T dS$. Так вот, получается такая вещь: если системе передаётся тепло, то $dS = \delta Q/T$.

В квазиравновесном состоянии (с максимальной энтропией) в общем случае такая связь: $dU = T dS - P dV$. В чём разница: первое начало термодинамики справедливо безусловно, даже если не является квазистационарным, а во втором должен настолько медленно течь процесс, что считаем в единицу времени всё стационарным.

$dQ = T dS$ — определение энтропии в термодинамике; другое состояние газа — закон Бойля-Мариотта $PV = RT$ и калорическое уравнение $U = C_V T$ (для идеального газа), набор этот задаёт состав термодинамического идеального газа, полная система уравнений, которая позволяет всё описать.

Некоторые разъяснения: первое начало термодинамики — универсальный закон природы, Бойля-Мариотта и калорическое уравнения — из опытов или, как иногда говорят, статистической физики.

Теплоёмкость при постоянном объёме из закона Бойля-Мариотта вычисляется очень просто, если мы посмотрим, как устроена производная

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V =_{\text{(одноатомный газ)}} \frac{3}{2} RT =_{\text{(двухатомный газ)}} \frac{5}{2} RT.$$

Теперь C_V — некоторая постоянная и некоторые разъяснения в терминологии: газ, у которого C_V и U не зависят ни от объёма, ни от температуры, называется *идеальным газом* (или *совершенным*). Работа

$$A_{12} = \int_1^2 P dV$$

— которую газ совершает над внешними телами, тепло, которое получается

$$Q_{12} = \int_1^2 T dS,$$

имеется ввиду, что речь про квазистационарный газ. Просто

$$S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T.$$

Теплоёмкость, которую формально описывают как $\delta Q/dT$ в силу того, что dQ функция пути (тоже зависит от того процесса, который используется). Рассмотрим несколько процессов:

1. *Изобарический* (давление постоянно), всё удовлетворяет закону Гей-Люссака, который легко из закона Бойля-Мариотта получить, у нас есть отношение $V/T = \text{const}$. Теплоёмкость

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \frac{dU + P dV}{dT} = \frac{dU + P \cdot R dT/P}{dT} = C_V + R.$$

Соотношение $C_P - C_V = R$ было впервые установлено немецким врачом Робертом Майером и можно с помощью экспериментов рассчитать, прикинуть сколько молей, найти две теплоёмкости и получить букву R , в СИ это $R = 8.318 \frac{\text{Дж}}{\text{Моль} \cdot \text{К}}$.

Кроме того, R можно вычислить через работу и так определяются эквивалентности их, для изобарического процесса

$$A_{12} = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1),$$

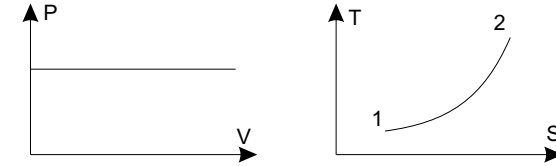
а тепло при этом

$$Q_{12} = C_P(T_2 - T_1),$$

на каждом элементарном участке пути $\delta Q = C_P dT$, соответствующее интервалу энтропии

$$\int_0^1 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 C_P dT/T = C_P \ln(T_2/T_1) = C_P \ln(V_2/V_1).$$

Попытаемся нарисовать картинку $P - V$ и $T - S$ для таких процессов:



2. *Адиабатический* процесс (тепло не подводится). Представим, что мы пытаемся устроить следующий процесс: сначала при постоянном давлении изменяем объём, потом при постоянном объёме изменяем давление и на таких маленьких участках пути сначала подбрасываем кусочек тепла, потом его же забираем и ясно, что это соответствует нашему случаю.

Мы сдвинемся на dV , температура, которая соответствует такому изменению объёма $-P dV/R = dT$; умножим на C_P и получим забранное тепло. Теперь объём постоянен, соответственно $dT = V dP/R$, умножаем на C_V и получаем соответствующее тепло. И, наконец, последний жест, хотим, чтобы были компенсированы, мы получаем связь внутреннего процесса:

$$C_V \cdot V dP = C_P \cdot P dP,$$

интегрируем его, разделив таким образом:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P dV}{V C_V}$$

и, соответственно,

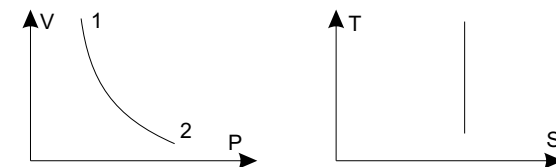
$$\ln P = -\gamma \ln V + \text{const},$$

если протенцируем, то я получу зависимость

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

— адиабата. Мы могли бы записать также $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ — по закону Бойля-Мариотта и γ всегда > 1 .

Теперь, если объём падает, то температура растёт и это обстоятельство можно использовать, чтобы в дизеле зажигать топливо. Там нет свечей никаких зажигания, поршень топливо сжимает и оно нагревается, $A_{12} = -C_V(T_2 - T_1)$, у адиабаты $C = 0$, теперь картинка:



3. *Изохорический* процесс (объём постоянный). Он самый простой, сразу

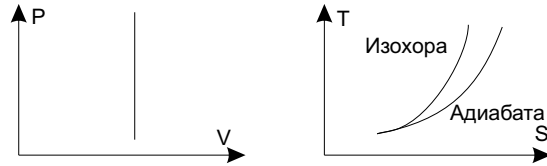
$$Q = (T_2 - T_1)C_V,$$

дальше — нет работы, так как объём не меняется, следовательно всё в тепло.

Можно сказать, как устроено изменение энтропии в процессе — точно так же, как в изобарическом процессе

$$\int_1^2 C_V dT/T = C_V \ln(T_2/T_1) = C_V \ln(P_2/P_1).$$

Нарисуем картинку:



4. Мы посмотрели изотерму, изохору, изобару, адиабату, ещё есть *политропический* процесс, при котором теплоёмкость постоянна. Из того, что $C = \text{const}$, следует общая структура: $PV^n = \text{const}$, где n — показатель политропы, $n = (C_P - C)/(C_V - C)$. И последнее: можно поставить значки:

$$C = \text{const} \Leftrightarrow n = (C_P - C)/(C_V - C) \Leftrightarrow PV^n = \text{const}.$$

10.11.05

8.2 Работа на замкнутом цикле

Если кривая на графике замкнутая, то процесс называется *замкнутым* и работа A = площадь внутренности = $A_{1 \rightarrow 2} - A_{2 \rightarrow 1}$ (см. рис. 8.1), сначала газ расширяется, а потом сжимается и тепло удаляется.

Существует понятие *коэффициента полезного действия*, который определяется таким образом:

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}.$$

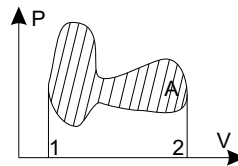


Рис. 8.1: Работа газа

Впервые задачу о коэффициенте полезного действия рассматривал Карно на таком процессе: процессы $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 4$ — изотермы, а $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$ — адиабаты, сначала тепло уходит в холодильник, потом нет, в целом это такой процесс:

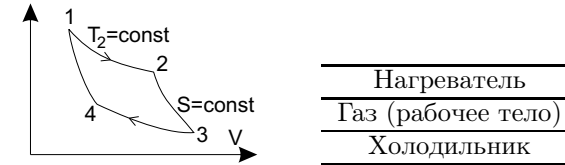


Рис. 8.2: Цикл Карно

Коэффициент полезного действия

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

и мы знаем, что

$$Q = RT \cdot \ln \frac{V_{\text{кон.}}}{V_{\text{нач.}}}$$

Смысл простой: $\delta Q = T dS$, но у нас T — постоянная, следовательно импульсы всех частиц постоянны, а объём V увеличивается, соответственно это число состояний, а логарифм числа состояний это энтропия.

Дальше

$$\eta = \left(RT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} \right) / Q_2,$$

оказывается, что $V_2/V_1 = V_4/V_3$, в итоге

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \leq 1.$$

Теперь рассмотрим изотермический процесс, у нас есть уравнения

$$\begin{cases} P_1 V_1 = P_2 V_2, \\ P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma, \\ P_3 V_3 = P_4 V_4, \\ P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma. \end{cases},$$

выражаем перемножением всех:

$$V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = V_2 V_3^\gamma V_4 V_1^\gamma \Rightarrow V_2 V_4 = V_1 V_3.$$

Мы пользуемся тем, что газ идеальный, а для него $PV = NkT$ и формулой для адиабатического процесса, но это не принципиально, хотя мы не конкретизировали, какой газ мы рассматриваем, оказывается η зависит только от начальной и конечной температуры.

8.2.1 Вычисление КПД с помощью $T - S$ диаграммы

График трансформируется для цикла Карно в прямоугольник, количество тепла

$$Q_{12} = Q_2 = T_2 \delta S = T_2 \cdot (S_2 - S_1), \quad Q_1 = T_1 \cdot (S_2 - S_1),$$

подставляем в формулу для коэффициента полезного действия

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2(S_2 - S_1) - T_1(S_2 - S_1)}{T_2(S_2 - S_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},$$

то есть все вычисления проще.

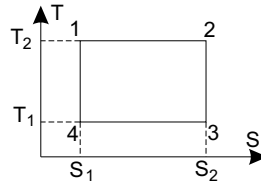


Рис. 8.3: Цикл Карно

8.2.2 Максимальное значение КПД в тепловой машине

Утверждается, что какой бы замкнутый цикл не взяли, будет меньше, чем по циклу Карно, где $T_{\text{нагр.}} = T_{\text{max}}$ исследуемого цикла и $T_{\text{хол.}} = T_{\text{min}}$.

Представим в виде неравенства следующим образом: обозначим через Q_2 то, что было раньше — площадь $ABFE$, а тепло, которое отдаётся холодильнику Q_1 — площадь $DCFE$, тогда

$$\eta = \frac{(Q_2 - q_2) - (Q_1 + q_1)}{Q_2 - q_2}$$

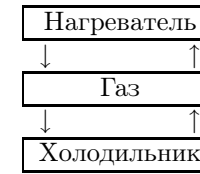
— коэффициент полезного действия для произвольного цикла. Нужно показать, что это меньше, чем $(T_2 - T_1)/T_2$, делается это следующим образом: рассмотрим

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_2(Q_2 - Q_1)/Q_2 - (q_2 + q_1)}{Q_2 - q_2} = \frac{Q_2\eta_k - (q_2 + q_1)}{Q_2 - q_2} = \\ &= \eta_k - \frac{q_2}{Q_2 - q_2}(1 - \eta_k) - \frac{q_1}{Q_2 - q_2}, \end{aligned}$$

дальше $q_1 = q_2 = 0$ и $\eta_k = \eta \leq 1$, то есть максимальное значение будет, если мы работаем на цикле Карно.

8.2.3 Холодильная машина, принцип динамического отопления

Какая-то тепловая машина, полезная работа её равна $A = Q_2 - Q_1$, ясно, что можно запустить её в обратном направлении.



В холодильнике используют в качестве рабочего тела газ фреон.

Оказывается, что если всё посчитать как раньше, получится коэффициент полезного действия больше единицы, как такое получается? Пусть имеется комната, которую мы нагреваем, коэффициент полезного действия

$$\eta_{\text{нагр.}} = \frac{Q_{\text{нагр.}} - Q_{\text{комн.}}}{Q_{\text{нагр.}}} = \frac{T_{\text{нагр.}} - T_{\text{комн.}}}{T_{\text{нагр.}}},$$

но у нас $T_{\text{нагр.}} > T_{\text{комн.}} > T_{\text{улицы}}$; работу, которую мы получили, мы будем использовать с улицы в квартиру, соответственно эта работа равна $A = \eta_2 Q$.

Подсчитаем баланс: обозначим Q_2 — пришло из топки (холодильник) и Q_3 — пришло с улицы, тогда, поскольку $\eta_2 = (T_3 - T_2)/T_3$, то

$$Q = Q_2 + Q_3 = \frac{Q_1 \cdot (1/T_3 - 1/T_1)}{1/T_3 - 1/T_2} > Q_1,$$

чтобы увеличить коэффициент полезного действия, надо чтобы

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Для примера рассмотрим $T_2 = 800$ К и $T_1 = 400$ К, тогда $\eta \simeq 50\%$.

Глава 9

Второе начало термодинамики

9.1 Различные формулировки

Существует несколько эквивалентных формулировок, то есть если взять одну за основу, все к ней сходятся. Система переходит из одного макросостояния в другое, каждому макросостоянию соответствует несколько микросостояний и процесс идёт от макросостояния с меньшим числом микросостояний. Это статистическое обоснование второго начала термодинамики, а в самой термодинамике этого нет, в ней энтропия для замкнутой системы может только возрастать.

Может быть какая-то связь с передачей определённого количества тепла $\delta S = \delta Q/T$ — для равновесного процесса, а для неравновесного будет $\delta S \geq \delta Q/T$, где δS связано с отводом тепла. Есть источник, несвязанный с подводом тепла, например объём с перегородкой, с одной стороны есть газ, с другой нет. Мы перегородку убираем, процесс не связан с подводом тепла, а энтропия увеличивается; другой процесс, если нет перегородки и мы квазистатическим образом подводим тепло.

Более подробно об *обратимости* (можно запустить как в прямом направлении, так и малыми усилиями в обратном) и *необратимости*. Рассмотрим адиабату, в ней $P \sim V^{-\gamma}$, как можно реализовать: например процесс с дробинками (см. рис. 9.1) когда подложка подъезжает к новому уровню, с него дробинка скатывается, общий груз на поршень уменьшается на массу дробинки, газ расширяется и подложка поднимается до следующего уровня и так далее. Потом в конце нам достаточно переложить самую нижнюю дробинку на подложку и процесс пойдёт в обратном направлении.

Приведём пример необратимого процесса: объём с перегородкой, с одной

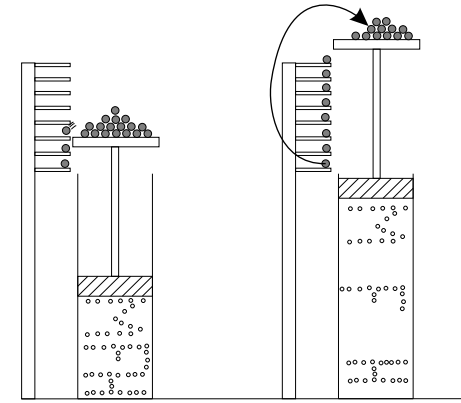


Рис. 9.1: Обратимый процесс

стороны газ, а с другой — ничего, $\delta Q = 0$ и мы убираем перегородку. У нас $\delta S \neq 0$ и невозможно небольшими затратами энергии вернуть всё назад, здесь $\delta U = 0$, $T = \text{const}$, изменение объёма $V_1 \rightarrow V_2$, температура $T_1 = T_2$, изменение энтропии будет

$$\delta S = \frac{R}{T_1} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1},$$

отсюда $\delta Q = T\delta S$ и единица объёма есть $d^3\vec{p}d^3\vec{r}/h^3$.

Распространена вторая формулировка: невозможно перенести тепло из менее нагретого тела в более нагретое без каких-либо иных изменений (затрат). Рассмотрим два тела на рис. 9.2, они соприкасаются и $\delta S = \delta S_1 + \delta S_2$, изменение энтропии связано с тем, что на короткое время мы привели два тела в контакт, тогда δQ_1 — получило первое тело и δQ_2 — второе, из закона сохранения энергии $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$.

Рис. 9.2: Два тела. Далее пусть δQ_1 и δQ_2 малы, то есть T_1 практически то же самое осталось; процесс передачи тепла считаем обратимым, то есть всё делаем малыми порциями и пока не устанавливается равновесное состояние, тогда $\delta S_2 = \delta Q_2/T_2$, подставляем в $\delta S = \delta S_1 + \delta S_2$, получается

$$\delta S = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q_1 \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right),$$

это означает, что энтропия должна увеличиваться, поскольку больше нуля. Температура T_2 — более нагретого тела, следовательно δQ_1 положительное, то есть первое тело, более холодное, получит тепло.

Теперь за основу возьмём вторую формулировку и пусть $\delta Q_1 > 0$ и энтропия так же возросла. Невозможно тепло, отнятое из тела, нацело превратить

в работу.

И четвёртая формулировка: «невозможно построить вечный двигатель второго рода». О чём идёт речь: если бы мы могли отнять тепло у тела и всё перевести в работу, так мы бы отняв у мирового океана немного градусов получили бы огромное количество тепла, а оно бы ничего не заметило, может на десятую долю градуса бы снизилась температура, но мы бы жили долгие века за счёт этого.

9.2 Космологический аспект или второе начала термодинамики

Клазиус как-то взял замкнутую систему и применил закон возрастания энтропии. Отсюда он сделал вывод и для вселенной: в конце её будет максимальная энтропия и никакие другие процессы будут больше невозможны, такое состояние он назвал *тепловой смертью*. С другой стороны, может быть система после перехода в состояние с максимальной энтропией, устроит большую флуктуация и всё вернётся вспять.

Если не рассматривать вселенную как бесконечную, то в конечном объекте флуктуации незаметны, но мы знаем, что её размеры порядка $10^{10} \div 10^{13}$ лет и соответственно она конечна. В глубине вселенной мы видим порядка 10^4 градусов и чёрное небо, то есть температура теплового излучения очень маленькая, система явно не в равновесном состоянии.

В 1929 году Клазиус открыл, что у удаляющегося источника света длина волны увеличивается и наоборот и так было обнаружено, что галактики разбегаются. Это даёт предположение, что когда-то всё было в одной точке — *сверхплотное состояние*, потом произошёл взрыв. Известно ведь, что вселенная на четверть состоит из водорода, температура была огромная, то есть это была ионизированная плазма, после расширилась столько, что электроны и протоны объединились и образовали один атом.

В 56 году Клазиус установил, что температура реликтового излучения порядка 6 К, а из неба равновесное излучение порядка 3 К, то есть отличается в два раза. Утверждается, что если плотность вселенной меньше некоторой критической, будет расширяться до бесконечности. Это и понятно на примере двух разлетающихся масс, если обе достаточно лёгкие, разлетятся на бесконечности, иначе нет.

Главный аспект, почему нельзя применить закон термодинамики по всей вселенной — так как Клазиус считал, что существует некоторая максимальная энтропия, а для вселенной скорее всего это не так.

Глава 10

Термодинамический потенциал

10.1 Потенциальные силовые поля

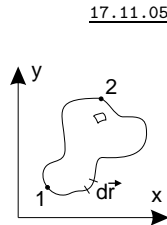
10.1.1 Свойства силовых полей

Рассмотрим вектор

$$\vec{f} = (f_x, f_y) = \left(\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y} \right) = \nabla u$$

— градиент, дальше мы знаем, что работа

$$\delta A = \oint_{\text{пов.}} \vec{f} d\vec{r} = \int_{\text{пов.}} \text{rot } \vec{f} d\vec{S} = \int_{\text{пов.}} \underbrace{(\nabla \times \nabla) u}_{=0} d\vec{S} = 0.$$



10.1.2 Свойства Якобианов преобразования

Берём переменные x и y в виде функций $x = x(\xi, \eta)$, $y = y(\xi, \eta)$, тогда единица площади

$$dx dy = D d\xi d\eta,$$

где D — якобиан,

$$D = \begin{vmatrix} \partial x / \partial \xi & \partial x / \partial \eta \\ \partial y / \partial \xi & \partial y / \partial \eta \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial y}{\partial \xi} \stackrel{\text{(обозначают)}}{=} \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}.$$

Какие свойства есть у якобиана:

1. Свойство перестановок

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(\eta, \xi)} = \frac{\partial(y, x)}{\partial(\eta, \xi)};$$

2. Свойство дифференцирования

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} \cdot \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(u, v)},$$

если записать Якобиан и преобразовать по правилам. Если мы положим $x = u$, а $y = v$, то слева будет 1, это следует из определения, а справа — произведение двух якобианов или это можно записать так:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(\xi, \eta)} = \frac{1}{\partial(\xi, \eta) / \partial(x, y)};$$

3. Если в первом равенстве мы положим $y = \eta$, то мы получим

$$\frac{\partial(x, \eta)}{\partial(\xi, \eta)} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)_{\eta}$$

(при постоянной η), можно анализировать запись другого типа равенства, например

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, \eta)} = \left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \right)_x.$$

Эти свойства исходят из определения якобиана, нужно просто вычислить, с ним можно обращаться как с числом, то есть все операции над числами можно совершать над его числителем и знаменателем.

10.2 Адиабатический потенциал и внутренняя энергия

Для равновесных процессов изменение внутренней энергии выглядит так: $dU = T dS - P dV$, где T — температура, S — энтропия, P — давление и V — объём. Ясно, когда адиабатический процесс, $S = \text{const}$ и это выглядит таким образом: $dU = -P dV$. Если мы имеем дело с поршнем, то это есть произведение площади на путь: $-P dV = F dx$ (знак в соответствии с тем, куда направим силу). Видно, что внутренняя энергия играет роль потенциала, а мы хотим, чтобы

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV; \quad (10.2.1)$$

не всегда можно так представить, например рассмотрим $dz = x dy + xy dy$ и нельзя завести функцию для которой было бы справедливо равенство

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy,$$

спрашивается, а можно ли так сделать для первого закона сохранения энергии?

Ясно, чтобы выполнялось (10.2.1), необходимо, чтобы

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

Два способа дифференцирования есть:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

и из этого равенства с учётом равенств для P и T получаем

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.}$$

Если для T и S справедливо такое условие, то всё справедливо.

Теперь посмотрим, что это за равенство; используя третье свойство, можно записать как

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} =$$

далее делаем преобразование знаменателей в одинаковые и мы можем поменять знак

$$= \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)}$$

тогда знаменатели сокращаются и получаем

$$\boxed{\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1}$$

— условие того, что первое начало термодинамики можно записать таким образом и, соответственно, ввести функцию энергии как $U = U(S, V)$ и расписать поля.

Рассмотрим, что это за условие: когда мы рассматривали цикл Карно, рассмотрели в плоскости $P - V$ и в плоскости $T - S$, работы на этих графиках — просто площади фигур. Если будем мерить в одних величинах все переменные графиков, то понятно, площади должны быть равны, то есть

$$dP dV = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} dT dS,$$

а раз площади равны, то якобиан равен единице и мы можем ввести внутреннюю энергию как функцию S и V и тогда закон сохранения энергии записывается таким образом: $U = U(S, V)$, называется *адиабатический потенциал*.

Если задан адиабатический потенциал, то таким образом через него система определена полностью, действительно, можем записать

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ и } P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

и ещё смешанная производная

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

эти три равенства содержат в себе уравнения состояния и все свойства системы, а последнее равенство называется *равенством Максвелла*. Ещё иногда называют *изохорно-изотропийным процессом*.

10.3 Другие типы потенциалов

10.3.1 Свободная энергия (изотропический потенциал)

Итак, равенство $dU = T dS - P dV$ — полный дифференциал, если к нему прибавить другой полный дифференциал, снова получим полный дифференциал. Сделаем следующее преобразование:

$$dU = \underbrace{(S dT + T dS)}_{d(TS)} - (S dT + P dV),$$

тогда есть некоторая функция

$$dF = d(U - TS) = -S dT - P dV$$

и функция $F = U - TS$ называется *свободной энергией*, полный дифференциал для неё

$$\boxed{dF = -S dT - P dV.}$$

Соответственно, если нам задана $F = F(T, V)$, тогда соответствующим дифференцированием можем записать таким образом

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

приравниваем при T и V и получаем S через свойства энергии, а именно

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

и далее можно записать смешанную производную двумя способами (первый по ∂T , второй по ∂V):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

это и есть равенство Максвелла для свободной энергии.

Мы выписывали $F = U - TS$, из закона сохранения энергии, прибавив и отняв полный дифференциал $V dP$ мы получим

$$dU = T dS - \underbrace{(P dV + V dP)}_{d(PV)} + V dP,$$

тогда введём функцию

$$dW = d(U + VP) = T dS + V dP,$$

а функция $W = U + VP$ называется *энтальпией*. Если известна $W = W(S, P)$, то состояние системы определено полностью, мы можем записать, что

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S$$

— правило Максвелла, эти три равенства определяют полностью систему, это канонические уравнения состояния вещества.

И последнее, выделим полный дифференциал (это на самом деле преобразование Лежандра) из $dU = T dS - P dV$, теперь по обоим переменным, тогда мы получаем

$$d\Phi = d(U - TS + PV) =_{(W = U + PV)} -S dT + V dP,$$

соответственно, *потенциал Гиббса* $\Phi = U - TS + PV$, в его переменных $\Phi = \Phi(T, P)$ тоже является каноническим уравнением состояния вещества. Если задан потенциал Φ , то

$$S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T$$

и, соответственно, можно записать правило Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Далее, в зависимости от конкретной задачи удобно работать с тем или иным потенциалом, если $V = \text{const}$, удобно со свободной или внутренней энергией, каждый раз надо выбирать исходную функцию из задачи.

10.4 Экстремальные свойства термодинамических потенциалов

Выпишем всё вместе:

1. $dU = T dS - P dV$ — внутренняя энергия,
2. $dF = -S dT - P dV$ — свободная энергия,
3. $dW = d(U + VP)$ — энтальпия,
4. $d\Phi = d(U - TS + PV)$ — потенциал Гиббса.

Если система замкнута, то установится состояние с наименьшим количеством микросостояний, если процесс адиабатический или квази-стационарный (когда частицы успевают достигать состояния с максимальной энтропией (равновесия) после каждого шага изменения), мы считаем для момента времени энтропию максимальной, закон сохранения энергии $dU = dQ - P dV$ и для них $dQ = T dS$. Изменение энтропии связано с подводимым теплом, система переходит в состояние с большей энтропией и есть механизм не связанный с подводом или отводом тепла. Но есть ещё дополнительная порция энтропии, поэтому мы напишем $dQ \leq T dS$, исходя из этого первое начало термодинамики записывается таким образом:

$$dU \leq T dS - P dV$$

(для обратимых процессов это равенство, для необратимых — неравенство), для свободной энергии

$$dF \leq -S dT - P dV,$$

для потенциала Гиббса

$$d\Phi \leq -S dT + V dP$$

и для энтальпии

$$dW \leq T dS + V dP.$$

Следующий шаг, если T и V постоянны, тогда $dT = dV = 0$ и для таких процессов изменение свободной энергии может идти только на уменьшение; а если T и P постоянны, то $d\Phi \leq 0$ — уменьшается. Эти два потенциала обладают *экстремальным свойством*, переходя на процессы такого типа, энергии в первый момент могут только убывать, а когда достигнут минимума, будет устойчивое состояние (если оно есть). Но dS может увеличиваться, если адиабата, это не означает, что $dS = 0$ и это свойство, что потенциал падает, для внутренней энергии и энтальпии отсутствует.

Продемонстрируем, как используются эти свойства на примере конкретной задачи, пусть имеется газовая система и она поддерживается при постоянном

давлении и температуре, есть поршень, под ним какие-то процессы. Надо понять, при каких условиях система устойчива, для этого потенциал Гиббса должен быть в минимуме и любые отклонения соответствуют тому, что $\delta\Phi \geq 0$, при таком условии отклонения приводят к увеличению Φ , это мы и должны найти. Считаем вариации системы:

1. Есть S и V и поскольку это константы, варьируем их, то есть

$$\delta\Phi = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV - T \delta S + P \delta V \quad (10.4.2)$$

— пропорционально отклонению.

2. Раскладываем $\delta\Phi$ в ряд Тейлора, следующие члены будут

$$\frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right].$$

Далее мы знаем, что

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ и } P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S,$$

соответственно в (10.4.2) первое слагаемое сокращается с третьим, а второе с четвёртым, первая вариация исчезает, надо чтобы вторая была ≥ 0 , это и есть условие на соответствующие коэффициенты (параметры системы).

Дальше

$$\delta\Phi = \frac{1}{2} \cdot \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\delta S)^2 + 2 \cdot \frac{\partial T}{\partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 \right] \geq 0$$

можно записать в матричном виде

$$\frac{1}{2} \cdot (\delta S, \delta V) \cdot \begin{pmatrix} (\partial T/\partial S)_V & (\partial T/\partial V)_S \\ (\partial T/\partial V)_S & -(\partial P/\partial V)_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix},$$

условие того, что это ≥ 0 сводится к условию положительной определённости этой матрицы, то есть все главные миноры положительны, здесь их всего два и мы получаем два условия.

Рассмотрим первое условие:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \geq 0,$$

далее мы сделаем следующее, запишем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{(\partial S/\partial T)_V} \cdot \frac{T}{T},$$

тогда $T dS = dQ$ и всё вместе

$$= \frac{T}{(\partial Q/\partial T)_V} = \frac{T}{C_V} \geq 0,$$

но T всегда ≥ 0 , следовательно условие сводится к $C_V \geq 0$.

Второе условие, что определитель положителен, мы расписываем чему равняется

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \geq 0,$$

поменяем знак „-“, осталось преобразовать к виду, в который входили бы параметры системы; мы можем расписать

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, V)},$$

но $\partial(T, S) = \partial(P, V)$ и возникает производная

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

допишем

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)}$$

и соответствующее равенство

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \frac{T}{C_V} \leq 0,$$

мы знаем, что $T \geq 0$, $C_V \geq 0$ — необходимое условие для устойчивости и второе условие это

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V \leq 0}.$$

Это означает, что если мы уменьшаем V , то P увеличивается, то есть газ должен пружинить, газ остаётся однородным по P и V в объёме.

Что, если не выполняется первое условие, тогда если в некотором dV произошла флуктуация и, допустим, энергия пришла извне, то тогда T уменьшается, что вызывает дополнительный поток тепла со стороны остального объёма, что опять изменяет энтропию, то есть однородность исчезает.

Второе, допустим в каком-то объёме выполняется обратная ситуация, какой-то dV изменился, но тогда давление уменьшается и раз так, будет происходить дальше, то есть неустойчивость, так в переохлаждённом газе.

Этот пример показывает, какие энергии для разных задач надо использовать. Дальше последний параграф в этой главе.

10.5 Связь термодинамических потенциалов и статистической суммы

В своё время мы ввели понятие статистической суммы, теперь нам надо обобщить формулы на другие виды потенциалов. Для одной частицы внутренней энергии

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln z \right),$$

если ко всей системе, то $Z = z^n/n!$ (так как частицы неразличимы). Если z заменяем на Z , то

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

так вычисляется статистическая внутренняя энергия через статистическую сумму.

Дальше мы получаем выражение для давления

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T,$$

соответственно от z перейдём к Z , тогда

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

Мы знаем, что

24.11.05

$$dF = -S dT - P dV, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad F = -kT \cdot \ln Z,$$

но

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + kT \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V;$$

это с одной стороны, а с другой мы знаем, что $F = U - TS$, отсюда

$$S = \frac{U - F}{T} = kT \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k \cdot \ln Z =$$

внутренняя энергия $W = U + PV$, через статистическую сумму запишем

$$= kT \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kTV \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T;$$

дальше

$$\Phi = F + PV = -kT \ln Z + kTV \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T,$$

таким образом все потенциалы мы выразим через статистическую сумму.

Есть у нас ещё один потенциал, который мы называем химическим и он фигурирует в распределении Максвелла-Больцмана, для него из формулы

$$e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} = N \cdot \frac{e^{\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{\varepsilon_i/kT}}$$

получаем, что

$$\mu = kT \cdot \ln \frac{N}{Z} = -\frac{kT}{N} \cdot \ln Z + \frac{kT}{N} \cdot \ln \frac{N^N}{N!}$$

(поскольку $Z = z^N/N!$) или, если расписать по формуле Стирлинга

$$\simeq -\frac{kT}{N} \cdot \ln Z + kT.$$

Теперь сравним с формулой для потенциала Гиббса, в ней $Z = V^N$, поскольку $z \sim V$, если мы подставим это Z в ту формулу, получим, что

$$\boxed{\Phi/N = \mu}$$

— связь химического потенциала с потенциалом Гиббса. Таким образом химический потенциал — это потенциал Гиббса, приходящийся на одну молекулу. Кроме того, если учитывать, что логарифмическая зависимость от N слабая, можно записать

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{V,T} \simeq \frac{\Phi}{N}.$$

В результате мы можем по энергетическим уровням восстановить статистическую сумму, из неё все потенциалы, а это колорические уравнения, то есть получим всю информацию о системе.

Глава 11

Термодинамика поверхностных плёнок и газа Ван-дер-Ваальса

11.1 Поверхностные натяжения

11.1.1 Коэффициент поверхностного натяжения

Надо заметить, что молекулы внутри и на границе какого-то тела находятся в разных состояниях. Дело в том, что на молекулы действуют силы извне и, когда молекула внутри, то равнодействующая в среднем равна нулю, а когда молекула на поверхности, то силы, действующие вглубь, не равны нулю; поэтому должны быть какие-то силы натяжения, причём поверхностные молекулы имеют силу натяжения больше.

Чтобы сделать сплюснутую каплю, надо увеличить её поверхность и совершить определённую работу, эта работа на единицу при термодинамическом процессе квази-стационарна и называется *коэффициентом поверхностного натяжения* σ .

Пусть объём постоянен, не связан с поверхностью и всё в термостате, то есть температура постоянна и мы знаем, что для любого такого процесса $dF(V, T)$ может только убывать. Из экспериментальных свойств термодинамики потенциал свободной энергии может только убывать, пока свободная энергия не достигнет своего минимума, то есть идёт переходный процесс, $F \rightarrow F_{min}$ и процесс завершается.

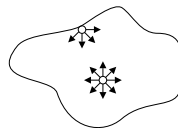


Рис. 11.1: Силы на молекулы

Далее, у жидкости имеется постоянный объём, поэтому есть свободная энергия связи с объёмной частью и дополнительная энергия связи с поверхностью. Объём не меняется, соответственно



$$F_{\text{пов.}} = \sigma \cdot \Pi,$$

где Π — полная площадь поверхности. Итак, если мы жидкость предоставим самой себе, то $F_{\text{пов.}} \rightarrow F_{\text{мин. пов.}}$, но $F_{\text{пов.}} \sim \Pi \rightarrow \Pi_{\text{min}}$. Известно, что если объём задан, то минимальная поверхность будет когда тело принимает форму шара. Если мы учитываем силу притяжения и учтём, что форма меняется, то поскольку $F_{\text{тяж.}} \sim m \sim V$, для случая $V \rightarrow 0$ и $F_{\text{тяж.}} \rightarrow 0$, то есть малые капли хорошо описываются сферой.

Более подробно о коэффициенте поверхностного натяжения: рассмотрим рамку на рис. 11.3, три стороны закреплены, а четвертая может скользить и внутри — мыльная плёнка. Работа $\delta A = f \delta x$, где δx — на сколько сместили. Но плёнка есть с двух сторон и мы должны поэтому умножить на два: $\delta A = 2f \delta x = \sigma \delta x \cdot a$, где a — величина на столько увеличится плёнка рамки, и отсюда смысл коэффициента поверхностного натяжения:

$$\sigma = f/a$$

— сила на единицу размера.

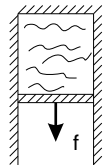


Рис. 11.3: Рамка

11.1.2 Термодинамика поверхностного слоя

Мы знаем первое начало термодинамики: изменение внутренней энергии

$$dU = \delta Q + \delta A$$

— закон сохранения энергии. Далее мы знаем, что $\delta Q = T dS$, а δA для конкретно рассматриваемой системы $\delta A = \sigma \delta \Pi$ и мы получаем

$$dQ = T dS + \sigma d\Pi.$$

Далее нам надо рассмотреть внутреннюю энергию через параметры системы $\sigma = \sigma(T)$, которая зависит только от температуры и эта величина берётся из экспериментов, через модели достаточно сложно.

Дальше, если мы вспомним переход в термодинамическом потенциале, по тому же рецепту — преобразованию Лежандра получается, что

$$dF = -S dT + \sigma d\Pi.$$

Из этой формулы мы можем выразить энтропию

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Pi}$$

и после этого свойства энергии

$$F = U - TS = U + T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\Pi};$$

теперь подставляем $F_{\text{пов.}} = \sigma \Pi$, итак, внутренняя энергия

$$U = \left(\sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT} \right) \cdot \Pi$$

— связь внутренней энергии с поверхностью.

И последний момент,

$$dQ = T dS = \delta U - \sigma \delta \Pi,$$

в результате при постоянной температуре, если мы возьмём дифференциал от этого выражения, то $dU \sim d\Pi$ и мы получим, что

$$dQ = \delta U - \sigma \delta \Pi = -T \cdot \frac{d\sigma}{dT} \cdot \delta \Pi.$$

Если температура постоянна, то увеличение поверхности плёнки сопряжено с передачей такого тепла телу, и величина, затраченная на увеличение площади, называется *теплотой поверхностной плёнки*

$$q = \frac{\delta Q}{\delta \Pi} = -T \cdot \frac{d\sigma}{dT}.$$

11.1.3 Краевые углы при поверхностном натяжении

Рассмотрим границу раздела двух сред и на эту границу поместим каплю из вещества 2, тогда на единицу длины поверхности действует сила, связанная с σ_{12} , σ_{23} и σ_{13} . Пусть θ_1 — угол со средой 2, а θ_2 — со средой 3 и в равновесном состоянии сумма всех сил равна нулю, соответственно можем записать

$$\vec{\sigma}_{13} + \vec{\sigma}_{12} + \vec{\sigma}_{23} = 0,$$

а модуль — коэффициент поверхностного натяжения, который зависит от жидкости и свойств граничных веществ. Это векторное равенство запишем для горизонтальной и вертикальной составляющих:

$$\sigma_{12} \sin \theta_1 = \sigma_{21} \sin \theta_2,$$

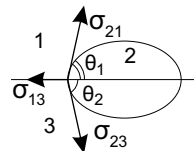


Рис. 11.4: Капля на границе

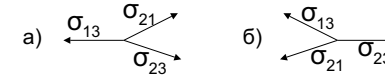


Рис. 11.5: Разные случаи

а для горизонтальной

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta_1 + \sigma_{23} \cos \theta_2.$$

Из этих двух уравнений мы находим косинусы углов: возводим в квадрат, складываем и можем выписать следующие значения:

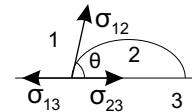
$$\cos \theta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \quad \cos \theta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}.$$

Рассмотрим разные случаи:

1. $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, это соответствует следующему рис. 11.5 а) и точка растягивается по всем направлениям, может быть растянута по всей поверхности (когда вода на поверхности превращается в плёнку, но угол окажется больше единицы и такая стационарная ситуация невозможна).
2. $\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12}$ рис. 11.5 б), границы схлопнуты и будет сфера, это второй крайний случай.

Капля на жёсткой поверхности

Формулы получаются похожим образом, но есть некоторые различия. Рассмотрим жёсткую поверхность, возникают силы упругости, которые компенсируют вертикальные силы и нам надо рассмотреть только горизонтальные:



$$\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{23} \Rightarrow \cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}},$$

здесь возможны случаи:

1. $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то есть капля расплывается по всей поверхности металла, например масло, это случай *полного смачивания*.
2. $\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12}$ — случай отсутствия смачивания, например капля воды на парафине или ртути на стекле.

Как правило реализуются частичные случаи:

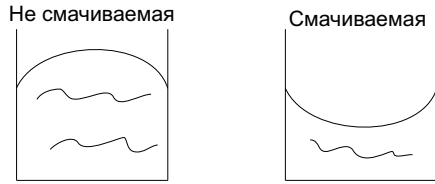


Рис. 11.6: Случаи смачивания

11.1.4 Разность давлений по разные стороны изогнутой поверхности жидкости

Рассмотрим поверхность жидкости в виде цилиндра длины b и радиуса a , рассмотрим на нём угол φ и соответствующую ему полосу. Ясно, что результирующая сила направлена в центр цилиндра

$$f = 2\sigma \sin \frac{\varphi}{2} \cdot b$$

— результирующая сила вдоль радиуса, которая действует на полосу и характеризуется углом φ . Теперь, если угол мал, меняем \sin на угол, то есть $f = b\sigma\varphi$, обозначим $\varphi = a/R$, тогда

$$f = \frac{b\sigma a}{R} = \frac{\sigma b\Pi}{R},$$

но всё находится в состоянии равновесия, поэтому давление под плёнкой больше чем над плёнкой и есть сила вдоль радиуса

$$f' = (P_2 - P_1)\delta\Pi = f;$$

здесь $\delta\Pi$ сокращается и разность $P_2 - P_1 = \sigma/R$.

Как обобщить на не цилиндрические поверхности, если мы рассмотрим поверхность типа эллипсоида, то можно обобщить

$$P_2 - P_1 = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

какая бы поверхность ни была, характеризуется двумя радиусами кривизны перпендикулярными друг к другу. Это называется *формулой Лапласа*

$$R_1 = R_2 = R, P_2 - P_1 = 2\sigma/R,$$

если мы имеем дело с мыльной плёнкой, у неё две поверхности и

$$P_2 - P_1 = 4\sigma/R,$$

чем меньше R , тем больше давление, поэтому если соединим соломинкой два шара разных радиусов, давление переходит в больший шар.

11.1.5 Высота поднимания и опускания столбца жидкости в цилиндрическом капилляре

За счёт поверхностных сил образуется мениск с радиусом капилляра a , углом θ и радиус сферы пусть R и

$$(P_2 - P_1)\pi a^2 = \rho h \pi a^2 g.$$

Чему равняется разность этих сил:

$$P_2 - P_1 = 2\sigma/R,$$

отношение $a/R = \cos \theta$ и, соответственно, формула принимает такой вид:

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos \theta}{a} = \rho g h,$$

откуда

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g a} \cdot \cos \theta$$

и мы знаем

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}},$$

где σ_{12} — для границы воздуха и твёрдого тела, σ_{13} — жидкости с воздухом, а σ_{23} — жидкости с твёрдым телом. Если $\cos \theta > 0$, то случай смачивания, если < 0 , столбец ниже уровня и это случай отсутствия смачивания.

11.2 Газ Ван-дер-Ваальса

До сих пор мы рассматривали газ, когда мы предполагаем, что объём всех молекул газа $b \ll V$ где находится газ и второе приближение: мы предполагали, что газ взаимодействует только в моменты соударения частиц (как бильярдные шары) и в другое время взаимодействия нет. Этот газ мы назвали идеальным и уравнения состояния было $PV = RT$ на один моль. И у нас получилось, что $P \rightarrow \infty$, когда $V \rightarrow 0$; ясно, что если мы учтём размер молекул, то при упаковке $V \rightarrow b$ получим резкое возрастание давления молекул. Нам необходимо заменить $V \rightarrow V - b$, тогда

$$P = \frac{kT}{V - b}$$

и так мы первое приближение устраним.

Как устранить второе, когда мы рассматривали квантовую механику, то атомы даже благородных газов взаимодействуют на больших расстояниях, а на малых — как бильярдные шары. То есть необходимо учесть, что атомы находятся на расстояниях порядка размера молекулы, более или менее, то есть действует сила притяжения. Когда молекулы в глубине, их притягивает во все стороны и средняя равна нулю, а те, что на поверхности, тащат вглубь. А приближающиеся молекулы будут чувствовать отталкивание и мы должны учесть такое давление на поверхность — *молекулярное давление*.

Ясно, что силы пропорциональны сфере взаимодействия, чем больше частиц, тем больше сил, действующих на каждую молекулу и больше число ударов молекул, приходящееся на единицу площади стенки за единицу времени; то есть результирующая сила пропорциональна плотности и, в результате, $P_i \sim \sim f_i \cdot N_{\text{ат.}}$ в приграничном слое $\sim 1/V^2$, то есть

$$P_i = \frac{a}{V^2}$$

и конечная формула

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

где a — коэффициент. Это уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*, а газ, описываемый таким уравнением — Ван-дер-Ваальсовским.

11.2.1 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Как выглядит кривая $P = P(V)$ и $T = \text{const}$:

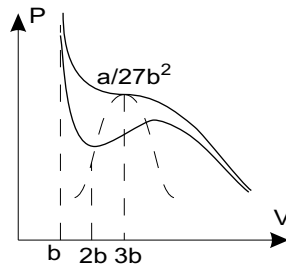


Рис. 11.7: Газ Ван-дер-Ваальса, распределение

Возникает некоторая зависимость, найдём точки экстремума

$$\frac{dP}{dV} = 0 = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}, \quad (11.2.1)$$

точки экстремума — где кривая параллельна оси V , мы видим три корня, один из них $V = \infty$, теперь надо найти явный вид зависимости

$$\frac{RT}{V-b} = P + \frac{a}{V^2}$$

и подставляем в (11.2.1), в результате

$$P = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3},$$

эти кривые проходят через точку $2b$. Мы можем найти точку максимума

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0,$$

следовательно $V_{\text{критич.}} = 3b$. Но есть ещё одна точка — b , если мы подставим $V_{\text{критич.}}$ в формулу, находим

$$P_{\text{критич.}} = \frac{a}{27b^2}$$

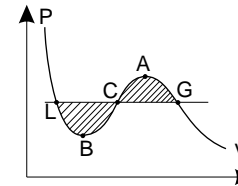
и последнее, если $P_{\text{критич.}}$ и $V_{\text{критич.}}$ известны, подставляем в уравнение Ван-дер-Ваальса и получаем

$$T_{\text{критич.}} = \frac{P_{\text{критич.}}}{27Rb}.$$

01.12.05

Рассмотрим следующее уравнение для одного моля идеального газа:

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



— уравнение Ван-дер-Ваальса. Можно написать для преобразовать это уравнение в уравнение третьей степени

Рис. 11.8:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

— это кривая на рис. 11.8. Мы знаем условие устойчивости

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0,$$

то есть на рис. 11.8 нужно выбрать кривую так, чтобы площади заштрихованных областей были равны, обозначим за $ACG = CBL$. Оказывается, в сосуде есть фаза при уменьшение объёма, когда образуется жидкость, то есть есть сразу и жидкость и газ. Дальше объём уменьшаем, пока не дойдём до объёма молекул. Чтобы площади равнялись обеспечивает правило Максвелла, почему — потом узнаем.

Дуга \widehat{AG} соответствует газовой фазе, она не устойчива, но может быть долго и называется *метастабильной*. Со временем система переходит на горизонтальную линию, то есть есть две компоненты — жидкость и газ, это состояние называется *переохлаждённым паром*. Потом участок \widehat{LC} , после есть переход на прямую и две фазы, это состояние называется *перегретой жидкостью*. Чтобы получить такое состояние, надо уменьшить давление. С ростом температуры точки будут всё стягиваться и есть критическая точка, когда они стянются.

Если мы подберём температуру таким образом, что $T < T_{\text{крит.}}$, то сразу есть жидкость и пар. Далее, увеличивая температуру, мы движемся вверх, как только попадём в критическую точку, вместо резкой границы образуется пространственно-фазовое состояние, то есть однородное. Вопрос, имеем мы дело с плотным паром или жидкостью, но вопрос условный, мы можем обойти критическую точку сверху, когда всё время однофазовое состояние.

Для углекислого газа $T_{\text{крит.}} = 31^\circ\text{C}$, а $P_{\text{крит.}} = 73$ атм., для воды $T_{\text{крит.}} = 647^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 218$ атм. Из-за несоответствия газа Ван-дер-Ваальса идеальному в жизни всё немного не так, но можно экспериментально подогнать.

Глава 12

Равновесие фаз, фазовые переходы

12.1 Фазовые превращения

Фазой мы называем физически однородную часть системы, макроскопические физически однородных частиц вещества, отличающуюся своими физическими свойствами от других её частей и отделённую от них чётко выраженной границей. Соответственно, эта часть вещества может быть извлечена из системы механическим путём. Например, есть жидкость и пар в сосуде, можно механическим образом отделить одну фазу от другой. Одновременно система может состоять не только из двух состояний, но и из трёх-четырёх и так далее состояний, трёхфазовое состояние есть у воды.

Система может иметь несколько твёрдых и жидких состояний, но не газовых, так как газы перемешиваются. Смесь спирта и воды хорошо смешивается и нельзя отделить одну фазу от другой, эта система однофазовая.

Твёрдая фаза может состоять из нескольких фаз, несколько кристаллических модификаций железа, есть α -, β -, γ - и δ -железо. Лёд состоит из нескольких модификаций, существует четыре разных.

Заметим, что в системе, в которой фазы находятся в равновесии, незначительное изменение внешних условий (например, подвод или отвод некоторого количества тепла), приводит к тому, что некоторое количество вещества переходит из одной фазы в другую. Поэтому, изучая условия равновесия фаз, мы одновременно изучаем протекание так называемых *фазовых переходов*. Переход из кристаллической фазы в жидкую называется *плавлением*, обратно — *затвердеванием* или *кристаллизацией*. Есть также из твёрдого в газовое состояние, называется *возгонкой* или *сублимацией* и переход из газа в жидкость — *конденсация*.

12.2 Условия равновесия фаз химически однородного вещества

12.2.1 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Рассмотрим простой пример базового перехода жидкости в газ и наоборот. Имеется закрытый сосуд, в нём жидкость и газ, молекулы жидкости могут вырваться из плёнки, но вырваться могут только достаточно энергичные молекулы, поскольку чувствуют притяжение от других молекул внутрь жидкости. То есть такие молекулы теряют энергию и поэтому испарение всегда сопровождается падением температуры.

Чтобы превратить часть жидкости в пар, нужно определённое количество тепла. Существует и обратный процесс, часть молекул попадает в жидкость, в зависимости от того, какой процесс превалирует, это переохлаждённый газ или перегретая жидкость. В равновесии должны компенсироваться, необходимо равновесие сил, потоков тепла и существуют процессы фазового превращения, которые должны уравниваться.

Далее мы знаем, что если рассмотреть процесс таким образом, что температура у нас постоянна и давление, то если система под определённым поршнем массы M (сила всегда одна и та же) и внутренние какие-то процессы текут; в таком случае из свойств термодинамики существует потенциал Гиббса и в таком процессе, когда температура постоянна, этот потенциал может только уменьшаться. То есть существует потенциал Гиббса

$$\Phi = \Phi_{\text{газ. фаза}} + \Phi_{\text{жид. фаза}},$$

можно записать через химический потенциал

$$\Phi = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2,$$

ведь мы знаем, что потенциал Гиббса и химический сводятся простым соотношением $\mu = \Phi/N$.

Далее возникает вопрос: будет вещество в целом превращаться в пар или в жидкость? Чтобы ответить, нужно найти условие минимума потенциала Гиббса, при этом $N_1 + N_2 = \text{const}$, это означает, что если одно число молекул уменьшается, второе должно увеличиваться и $dN_1 + dN_2 = 0$, а потенциал Гиббса может только уменьшаться. От числа молекул химический потенциал не зависит, $\mu = \mu(V, T)$, поэтому

$$d\Phi = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 =$$

далее dN_2 из верхнего равенства подставляем

$$= (\mu_1 - \mu_2) dN_2 \leq 0$$

(знак равенства при равновесном состоянии).

Имеется произведение двух множителей, которые отрицательны, если $\mu_1 > \mu_2$, то $dN_1 < 0$ и наоборот, если $\mu_1 < \mu_2$, то $dN_2 > 0$ — простая закономерность, вещество переходит из фазы с большим химическим потенциалом к с меньшим.

Для того, чтобы система находилась в равновесии двух фазных состояний, необходимо чтобы $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$, иначе либо вся вода превратится в лёд, либо всё растает. Ясно, что это есть равенство, связывающее P и T , можем найти $P = P(T)$ и с ростом T мы должны упереться в критическую точку, где существует только одно состояние.

Нужно понять, как выглядит такое уравнение, этим мы сейчас и займёмся, мы можем записать выражение для изменения химического потенциала:

$$d\mu_1 = -\tilde{S}_1 dT + \tilde{V}_1 dP,$$

где \tilde{S}_1 выбирается таким образом: мы знаем формулу для потенциала Гиббса $d\Phi = -S dT + V dP$, если Φ поделить на число молекул в этой фазе, то у нас будет $\tilde{S} = S/N$ и $\tilde{V} = V/N$ — энтропия и объём на одну молекулу. Тогда

$$d\mu_2 = -\tilde{S}_2 dT + \tilde{V}_2 dP,$$

делим всё на dT , в результате

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}.$$

Мы знаем, что $\delta Q = T \delta S$, если мы помножим на N_A это выражение, будет на один моль газа S и V , то есть можно трактовать и на один моль. Если дальше трактовать

$$\delta Q = T(S_2 - S_1) = \lambda$$

то есть когда пар переходит в жидкость, энтропия меняется, а температура постоянная, неважно какая; так вот λ — количество тепла, которое необходимо для превращение вещества из одного состояния в другое, при испарении она называется *теплотой парообразования*, а при плавлении — *теплотой плавления*.

$$\frac{\tilde{S}_2 N_A - \tilde{S}_1 N_A}{\tilde{V}_1 N_A - \tilde{V}_2 N_A},$$

теперь переобозначим за \tilde{S}_i произведение $\tilde{S}_i N_A$, которое приходится на один моль. Соответственно \tilde{S}_2 и \tilde{S}_1 — удельные энтропии на моль вещества.

Далее мы это всё домножим на T/T , получим

$$T d\tilde{S} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)},$$

в результате мы получили следующее выражение:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)},$$

это уравнение *Клаузиуса-Клапейрона*.

12.2.2 Изменение температуры у физического перехода при изменении давления

Итак, у нас существуют кривая двух фаз, если мы рассмотрим сосуд с жидкостью, то на соответствующей кривой возможно сосуществование двух фаз, жидкости и газа. Что будет, если станем нагревать такую систему, давление будет расти, достигнет $P_{\text{атм}}$. как только, в системе произойдут принципиальные изменения, такой насыщенный пар, в этом случае испарение не только с жидкости происходит, но и во всём объёме. Представим пузырёк с паром, он будет расти и всплывать (его давление равно $P_{\text{атм}}$), такой процесс называется кипением.

Если это вода и процесс при атмосферном давлении, то $T = 100^\circ\text{C}$, если давление падает, то и $T_{\text{кип}}$ также должна падать, потому что если в формулу Клапейрона-Клаузиуса записать правильную λ , получится

$$V_{\text{моляр. газа}} \gg V_{\text{моляр. жид.}},$$

поэтому есть монотонный рост T от P . Если мы поднимаемся высоко в горы, то кипение будет происходить при низких температурах, именно поэтому туристы имеют проблемы с приготовлением пищи. И наоборот, существует скороварки, в которых давление больше атмосферного, пищу можем разогреть до большей температуры и существенно быстрее сварить, причём не успевают разложиться витамины.

Два примера: если мы рассматриваем двухфазное состояние вещества вода-лёд, то зависимость будет примерно как на рис. 12.1, монотонно убывающая. Мы знаем, при атмосферном давлении плавление льда происходит при нуле градусов Цельсия, а если температура отрицательная, достаточно увеличить давление. За счёт этого происходит скольжение конька: конькобежец давит своей массой на лёд, давление увеличивается, температура плавления падает и возникает жидкость, которая играет смазочную роль. Но если температура на улице достаточно низкая, то такой эффект не возникает и всё равно, по бетону или по льду кататься.

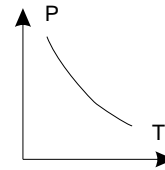


Рис. 12.1: Вода-лёд

12.2.3 Расчёт давления насыщенного пара от температуры

Мы получили формулу, её можно упростить при переходе жидкость-пар, с чем связаны упрощения:

1. λ предполагаем константой, так как зависимость слабая.
2. Если мы возьмём один моль вещества, то есть мы предполагаем, что $\tilde{V}_{\text{пара}} \gg \tilde{V}_{\text{жид.}}$, и пренебрегаем $\tilde{V}_{\text{жид.}}$, это достаточно хорошо и даёт правильный результат.
3. Для пара мы используем уравнение состояния идеального газа $PV = RT$ или, если ввести \tilde{V} , то $V = \tilde{V}_{\text{пара}} \cdot \mu$, где μ — масса одного моля вещества.

Получается упрощённое уравнение

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda\mu}{T\tilde{V}_{\text{пара}}} =$$

можем тогда от V перейти к P

$$= \frac{\lambda\mu P}{RT^2},$$

разделим переменные между первым и третьим:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda\mu}{R} \cdot \frac{dT}{T^2},$$

соответственно

$$d \ln P = \frac{\lambda\mu}{R} d \left(-\frac{1}{T} \right),$$

легко всё проинтегрировать и окончательный ответ

$$P = P_0 \cdot \exp \left[\frac{\lambda\mu}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

где $P(T_0) = P_0$, всё можно довести до аналитического решения.

12.2.4 Равновесие трёх фаз

Одновременно в систему должно находиться твёрдое, жидкое и газообразное состояния, при каких условиях возможна реализация одновременно? Мы должны записать химический потенциал для первой фазы

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

— некоторая кривая на плоскости $P-T$. Далее условие сосуществования второй и третьей фазы

$$\mu_2(P, T) = \mu_1(P, T)$$

— уравнение кривой, и ясно, что две кривые в плоскости могут пересекаться и в точке пересечения (P_0, T_0) и должно выполняться условие равенства всех.

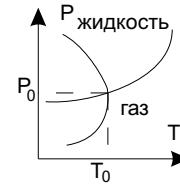


Рис. 12.2:

Из этих двух уравнений находим координаты точек, соответственно для воды льда и пара зависимость примерно как на рис. 12.2, определяется следующими числами: $T_0 = 0,0078^\circ\text{C}$ и $P_0 = 0,006$ атм. Если у нас $P = P_0$, то с ростом T мы из кривой фазы переходим в жидкость, если $T < T_0$ и мы понижаем давление, мы из кривой фазового перехода сразу к пару. Пример такого применения — мокрое бельё на морозе вывешиваем и за счёт возгонки вещества оно сохнет.

12.3 Качественная характеристика кривых $\mu = \mu(P, T)$. Принцип Ле-Шателье

Для химического потенциала мы можем записать

$$d\mu = -\tilde{S} dT + \tilde{V} dP,$$

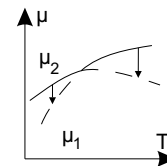
далее, используя как ведут себя $\mu = \mu(P)$ при постоянной температуре, из этой формулы можно получить, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \tilde{V} > 0,$$

то есть химический потенциал растёт. И вторая производная

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P} \right)_T.$$

Про эту величину мы знаем, что для устойчивости должна быть меньше нуля, объём уменьшается, давление увеличивается — условие устойчивости. Поэтому кривые должны монотонно возрастать с изогнутой кривой вверх.



Когда мы изобразили график, мы должны нарисовать две кривые, которые соответствуют разным фазам. Если $P < P_t$, то у нас переход из второй в первую фазу и наоборот, поскольку всегда из большего потенциала процесс идёт в меньший, во всех случаях устойчива нижняя кривая.

Например, когда речь идёт о паре, сжимаем, давление нарастает и когда $P > P_t$, то пар переходит в жидкость и молярный объём уменьшается, внешнее давление ослабевает, в системе происходят такие изменения, которые уменьшают внешнее воздействие. Уменьшение давления приводит к тому, что внутреннее давление ослабевает.

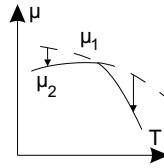
Химический потенциал зависит и от температуры, рассмотрим зависимость от температуры при постоянном давлении. Мы должны установить как выглядит соответствующая кривая, в этом случае мы исследуем $\mu = \mu(T)$, $P = \text{const}$. Мы получаем, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\tilde{S} = -\ln W < 0$$

— энтропия, то есть монотонно убывает, дальше вторая производная

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{T}{T} = -\frac{C_P}{T} < 0.$$

Следующий шаг: рассмотрим две характерные зависимости, в результате жёсткая картина, если мы увеличиваем температуру, когда $T > T_0$, то изменение агрегатного состояния вещества. Например, мы нагреваем лёд, часть тепла на нагревание и часть на плавление, то есть изменения частично компенсируются.



12.4 Правило Максвелла

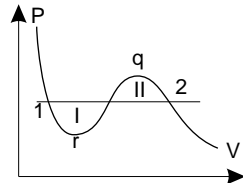
Мы проводили горизонтальную линию таким образом, чтобы две площади были равны, можно показать, что это следует из термодинамики.

Выражения для известной свободной энергии

$$dF = -S dT - P dV,$$

процесс изотермический, то есть $S dT = 0$, известное свойство энергии; также у нас

$$\delta A = \int_{1rq2} P dV.$$



Глава 13

Явления переноса, элементы физической кинетики

Мы рассмотрели только однородное вещество, когда газ в одном ^{08.12.05}сосуде в разных точках имеет одинаковые характеристики, например температуру и скорость. Как сделать статистические расчёты перехода одного газа в другой, когда газ не стационарный, это и называется физической кинетикой.

13.1 Средняя длина свободного пробега

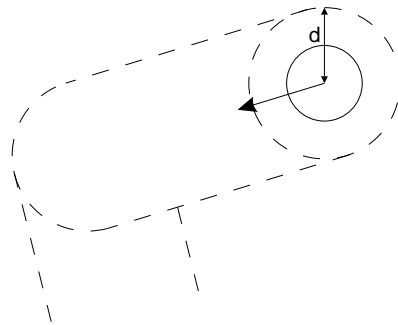
Если учесть, что молекулы газа имеют конечный объём, ясно, что они сталкиваются друг с другом и нам надо оценить время и длину пробега между столкновениями.

Эта задача решается следующим образом: рассмотрим $r =$ диаметр молекулы, молекула замечает объём в единицу времени $\sigma = \pi d^2$, если средняя скорость \bar{v} , то в единицу времени замечается $\bar{v} - \sigma$, молекул в этом объёме — $\bar{v}\sigma n$ и со всеми происходит столкновение. Соответственно, время свободного пробега $\tau = 1/\sigma n \bar{v}$, а длина свободного пробега $\lambda = \bar{v}\tau = 1/\sigma n$, где σ — *газкинети́ческое сечение молекулы*, площадка замечаемая.

Дальше $\bar{v} = \sqrt{3kT/m}$ и если мы рассматриваем для $T = 300$ К., то для

$$\bar{v}_{H_2} = 1700 \frac{\text{м.}}{\text{сек.}}, \quad \bar{v}_{N_2} = 450 \frac{\text{м.}}{\text{сек.}}, \quad \bar{v}_{O_2} = 425 \frac{\text{м.}}{\text{сек.}},$$

а воздух по большей части из N_2 , поэтому скорость порядка $450 \frac{\text{м.}}{\text{сек.}}$, скорость



звука, напоминая, $\sim 320 \frac{\text{м.}}{\text{сек.}}$, то есть скорость молекул соизмерима со скоростью звука.

Оценим длину свободного пробега для воздуха, возьмём $d = 2 \cdot 10^{-8}$ см., σ известна, $n = 3 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{см.}^3}$, если подставить, получим $\lambda = 2 \cdot 10^{-15}$ см.. Оценим расстояние между молекулами в газе

$$\ell_m = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ см.}, \quad d = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

то есть $\lambda \gg \ell_m \gg d$.

Длина свободного пробега является ключевой величиной.

13.2 Вязкость и перенос импульса

Тело в жидкости начинает скользить, то же и в газе, если есть два газа и один движется быстрее другого, то они друг о друга тормозятся. Можно рассмотреть на модели двух платформ: одна стоит, другая движется, а мы перекидываем мешки. В результате импульс одной платформы уменьшается, скорость уменьшается и наоборот, вторая ускоряется.

Рассмотрим следующую задачу: имеется две плоскости, одна в нуле, другая чуть в стороне по оси z , верхний газ движется, а нижний покоится. Поймём, какие силы надо приложить к ним, чтобы картина была стационарной. $\bar{v} = u$, так как с такой скоростью движется газ, у нас $u_x = u_x(z)$, то есть при изменении z скорость меняется.

Рассмотрим кусок газа на высоте z шириной в длину свободного пробега λ , соответственно скорости у них $u(z - \lambda)$ и $u(z)$, молекулы перелетают между этими плоскостями, перенося импульс $mu_x(z - \lambda)$, дальше количество их

$$u_x \cdot \frac{1}{6} n \bar{v},$$

то есть поток x -ой компоненты скорости через соответствующие плоскости.

В обратном направлении поток импульса

$$\frac{1}{6} n \bar{v} m u_x(z + \lambda),$$

теперь можем полностью вычислить поток

$$P = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot \{m u_x(z - \lambda) - m u_x(z + \lambda)\} =$$

но $\lambda \ll L$, можем разложить в ряд Тейлора, нулевые члены исчезают

$$= -\frac{1}{3}n\bar{v}m\lambda \frac{\partial u_x}{\partial z},$$

таким образом вдоль оси z идёт поток импульса вдоль оси x , он направлен влево, чтобы его компенсировать, должны приложить силу с таким же потоком импульса, то есть

$$f = -\frac{1}{3}n\bar{v}m\lambda \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

— к верхней пластине. Итак, поток импульса

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \sim \text{grad } v, \quad \eta = \frac{1}{3}n\bar{v}m\lambda.$$

Если подставим вместо $\lambda = 1/\sigma n$, мы получаем $\bar{v}m/3\sigma$.

С ростом температуры $\bar{v} \sim \sqrt{T}$, соответственно вязкость η растёт. Ещё один момент: в последнем формуле исчезла n , то есть не зависит от плотности, парадоксальная ситуация, можно газ убрать и ничего не изменится. Это связано с простым обстоятельством, что мы использовали приближение $\lambda \ll L$ и мы записали вместо $\lambda \sim 1/\sigma n$. Если $n \rightarrow 0$, то λ растёт и когда сравнивается с L , то мы вместо λ должны вставить L .

13.3 Теплопроводность и перенос энергии

Две пластины, проводящая плоскость с координатой z , тогда на расстоянии ℓ произошло последнее столкновение молекулы, изменилась энергия на $T(z - \ell)$, а сверху — $T(z + \ell)$, потоки различные. Как мы знаем, поток частиц

$$\frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \bar{\varepsilon}(z - \ell),$$

каждая переносит $\bar{\varepsilon}(z - \ell)$ и сверху $\bar{\varepsilon}(z + \ell)$.

Ясно, что частицы нигде не накапливаются, то есть потоки должны быть одинаковыми, а различаются только в средней энергии. Дальше считаем результирующий поток

$$q_z = \frac{1}{6}n\bar{v}\ell \cdot [\bar{\varepsilon}(z - \ell) - \bar{\varepsilon}(z + \ell)] =$$

разложим в ряд Тейлора, нулевые члены уничтожаются

$$= -\frac{1}{3}n\bar{v} \cdot \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial z} \ell = -\frac{1}{3}n\bar{v} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \ell,$$

обозначаем $\partial \bar{\varepsilon} / \partial T = C_P$ при постоянном давлении на одну молекулу, конечный результат

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{3}n\bar{v}C_P\ell = \frac{\bar{v}C}{3\sigma},$$

где κ — коэффициент теплопроводности.

Далее обозначим универсальную величину

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{C}{m} \cdot \frac{N_A}{N_A} = \frac{C_\mu}{\mu},$$

где C_μ — молярная теплоёмкость, если разницу температур поддерживать постоянной, что определяется коэффициентом теплопроводности и градиентом v .

Вопрос: каков закон распространения тепла по объёму газа? Для этого запишем закон сохранения энергии

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{\partial q_z}{\partial z},$$

сколько втекает, столько и вытекает, иначе будет происходить или накопление или уменьшение количества тепла.

Далее, если мы возьмём производную по координатам, то есть вместо q_z значение, то

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\kappa}{C} \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2}$$

(так как $\partial Q / C = \partial T$).

13.4 Самодиффузия и перенос молекул

Пусть имеется газ молекул, по всем интерфейсам они одни и те же, примерно одинаковые массы и размеры, но существуют параметры, по которым они отличаются и можно отследить. Это может быть устроено следующим образом: есть радиоактивные изотопы, массы почти одинаковые, но по количеству вспышек мы можем расчитать всё.

Такие процессы называются *самодиффузией*, где диффузия — когда молекулы одного газа проникают в объём, где есть другой газ. Подход тот же, рассматривается одномерная задача рис. 13.1, выбирается плоскость с координатой z , существует поток вверх и вниз, они равны

$$\frac{1}{6}n\bar{v}(z \pm \ell),$$

поскольку температура постоянна, это означает, что \bar{v} одна и та же, отличается только n .

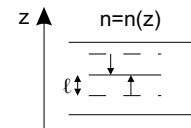


Рис. 13.1:

Ответ сразу, потоки частиц

$$J_z = \frac{1}{6} \bar{v} \cdot (n(z - \ell) - n(z + \ell)) =$$

разложим в ряд Тейлора по ℓ :

$$= -\frac{1}{3} \bar{v} \ell \frac{\partial n}{\partial z},$$

где n — концентрация радиоактивных молекул, а концентрация буферного газа — n_0 , соответственно, под ℓ нужно понимать $1/\sigma n_0$.

Рассмотрим $\partial z \Pi$ — объём, количество частиц в нём $\partial z \Pi dn = -J_z(z) \cdot \Pi dt$ — поток, где Π — площадка, а вытекает $-J_z(z + dz) \Pi dt$, если произвести разложение в ряд Тейлора, получится уравнение непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial z} = -\frac{\partial J_z}{\partial z},$$

если подставим J_z из предыдущей задачи, то

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial z} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}},$$

где D — коэффициент диффузии и $D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$.

Рассмотрим простейшую задачу $n = an(0)$ — полное число частиц вокруг начала координат, делим на $\sqrt{4\pi Dt} \cdot e^{-z^2/4Dt}$, то, что это так можно проверить непосредственно подстановкой. Все частицы сконцентрированы вокруг, таким образом, дальше мы нашли концентрацию в разных точках в разное время, а график функции выглядит как на рис. 13.2.

Оценим характерный размер области концентрации, для этого показатель экспоненты должен быть порядка единицы, то есть

$$\frac{(\delta z)^2}{4Dt} \simeq 1,$$

иначе экспонента в отрицательной большой области, а область заметна, когда показатель < 1 . Мы рассматриваем график и размер пятна $(\delta t) \simeq \sqrt{4Dt}$, со временем размер будет увеличиваться. В предыдущей задаче мы получали то же уравнение, это *закон расплывания*.

13.5 Электропроводность и перенос зарядов

Возникает электрическое поле, ионы приходят в движение,

$$\varepsilon = \frac{U_{\text{пот.}}}{\ell_{\text{проводника}}},$$

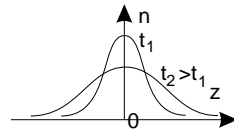


Рис. 13.2:

газ у нас проводящий, поскольку имеет заряды, и нам надо определить величину тока. Плотность

$$J_z = n \bar{v}_z \ell,$$

где n — плотность ионов. Далее нужно определить соответствующие величины, между двумя соударениями действует лишь сила электрического поля, запишем закон Ньютона:

$$m \frac{\partial v}{\partial t} = e \varepsilon, \quad v = \frac{\ell \varepsilon}{m} t + v(0)$$

и распределение газа становится равновесным, то есть по распределению Максвелла, $\bar{v}_z = 0$ — мы знаем для него, поэтому усреднение даст нуль: $\bar{v}_z(0) = 0$.

Далее, при усреднении по времени,

$$\bar{v}_z = \frac{\varepsilon \ell}{m} \tau,$$

где τ — время между двумя столкновениями, вместо v_z подставляем значение

$$J_z = \frac{n e^2 \tau}{m} \varepsilon$$

или $J_z = \sigma_\varepsilon \cdot \varepsilon$, где

$$\sigma_\varepsilon = \frac{n e^2 \tau}{m}$$

— электропроводность. Таким образом мы получили закон Ома, который связывает напряжённость поля с током, где σ_ε — электрическая проводимость среды.

Если рассмотрим простой проводник, то

$$I = J_z \cdot S_{\text{пр.}}, \quad \varepsilon = \frac{U_{\text{пр.}}}{\ell_{\text{пр.}}},$$

дальше $I_{\text{пр.}} = U_{\text{пр.}}/R_{\text{пр.}}$, где $R_{\text{пр.}}$ — сопротивление проводника и

$$R_{\text{пр.}} = \ell_{\text{пр.}}/S_{\text{пр.}} \sigma_{\text{пр.}}$$

13.6 Звуковые волны

Если мы уменьшим давление, объём газа увеличится и наоборот, эту задачу мы рассмотрели, когда характер газа изотропный, но могут распространяться звуковые волны.

Рассмотрим слой газа в конденсаторе запишем закон Ньютона $m \partial v / \partial t = f$ — сила, в данном случае мы будем рассматривать $v = \bar{v}$ газа как целого, то есть по частицам, и это уравнение записывается как

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{v}}{z} \cdot \underbrace{\frac{\partial z}{\partial \tau}}_{\bar{v}} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z}$$

(можно домножить на ∂z_y и убедиться, что это то же уравнение) — газодинамическая производная.

Далее уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \cdot \vec{v}) = 0,$$

но дивергенцию надо брать по одной координате, то есть

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z}(\rho \vec{v}) = 0,$$

получилась система уравнений.

Мы предполагаем, что изменения плотности являются малым параметром, $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, $P = P_0 + \delta P$, а при отсутствии звуковых волн $\delta P = 0$ и $\delta\rho = 0$ и, соответственно, $\vec{v} = 0$, поэтому почти всё выбрасываем из уравнений:

$$\begin{cases} \partial \vec{v} / \partial t = -\frac{1}{\rho_0} \partial P / \partial z, \\ \partial \rho / \partial t = -\rho_0 \partial \vec{v} / \partial z. \end{cases}$$

Уже более простая система, сюда входит три переменных — v , ρ и P . Соответственно от P нужно перейти к ρ :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial P}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z},$$

если масса задана, всё известно, для каких постоянных параметров надо брать первую производную? Понятно, температура не постоянная, это адиабатический процесс, поскольку подвод тепла не успевает доставляться, то есть берём производную при постоянной энтропии. Далее, во второе уравнение подставляем из первого $\partial \vec{v} / L$:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho - c^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho = 0, \text{ где } c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S,$$

это волновое уравнение, решение легко угадать

$$\rho = \rho_0 + f(z - ct) + \rho(z + ct),$$

где f — волна в направлении оси z , а ρ — в противоположном направлении. У нас $c = \sqrt{(\partial P / \partial \rho)_S}$, $P V^\gamma = \text{const}$, а $\rho \sim 1/V$, если масса задана, соответственное $P = A \rho^\gamma$, где $\gamma = C_P / C_V$, воздух в основном из азота, для него это = 1.4.

Далее считаем производную

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = \frac{\gamma P}{\rho} = \frac{\gamma}{\rho} \cdot \frac{m}{\mu} \cdot RT/V,$$

но $m/\mu = \rho$, получается $\gamma RT/\mu$. Таким образом $c = \sqrt{\gamma RT/\mu}$, нужно подставить соответствующие числа:

$$\sqrt{1.4 \cdot 8.3 \cdot 10^7 \cdot 300/28} \simeq 35000 \frac{\text{см.}}{\text{сек.}} = 350 \frac{\text{м.}}{\text{сек.}}$$

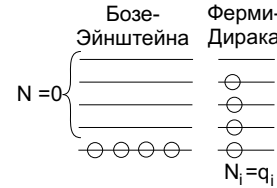
13.7 Теорема Нернста

15.12.05

Она говорит о том, как ведёт себя энтропия при приближении температуры к нулю, она является обобщением экспериментальных фактов: при приближении температуры к нулю энтропия стремится к некоторой постоянной величине и изменения её не происходит при изменении других параметров системы.

Доказательство теоремы основывается на представлениях статистической физики. Введём понятие энтропии как $S = k \ln W$, где W — число микросостояний, через которые реализуется данное макросостояние. Мы знаем, что если всё в равновесном состоянии, то W принимает максимальное значение.

Мы получили значения энтропии для различных статистик газа (Ферми-Дирака с полуцелым спином, Бозе-Эйнштейна с целым и Максвелла-Больцмана). Выпишем полученные данные для всех статистик:



$$W_{\text{Ф-Д}} = \prod_i \frac{q_i}{N_i! \cdot (q_i - N_i)!},$$

$$W_{\text{Б-Э}} = \prod_i \frac{(q_i + N_i - 1)!}{N_i! \cdot (q_i - 1)!},$$

$$W_{\text{М-Б}} = N! \cdot \prod_i \frac{q_i^{N_i}}{N_i!}.$$

Рис. 13.3: Минимальная энергия

— то, что было у нас в лекциях.

Когда температура стремится к нулю, частицы по уровням рассаживаются так, чтобы система имела минимальную энергию, тогда $W_{\text{Б-Э}} \rightarrow 1$. Рассмотрим уравнение для $N_i = 0$, тогда соответствующий множитель равен нулю и всё определяется верхними заселёнными уровнями

$$W_{\text{Ф-Д}} \rightarrow \frac{q_n}{N_n! \cdot (q_n - N_n)!},$$

$$W_{\text{Б-Э}} \rightarrow \frac{(q_1 + N_1 - 1)!}{N_1! \cdot (q_1 - 1)!},$$

$$W_{\text{М-Б}} \rightarrow q_1^{N_1}.$$

(все частицы на первом уровне). То есть энтропия стремится к некоторой константе, которая ни от чего не зависит. В случае, когда энергетический уровень являются невырожденным ($q_n = 1$), мы видим, что

$$W_{\text{Б-Э}} \rightarrow \frac{1}{N_1!},$$

$$W_{\text{Ф-Д}} \rightarrow q_i = 1,$$

таким образом, в этом случае энтропия стремится не просто к константе, а к нулю.

Теорему Нернста можно записать следующим образом:

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

(ограничиваемся первым членом разложения). Теперь здесь есть параметр x , под который мы приняли некоторые сродни V , P или иные, в зависимости от процесса. Далее мы можем вычислить энтропию при постоянном давлении:

$$C_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \cdot nA(x) \cdot T^{n-1} = nA(x) \cdot T^n, \quad n \rightarrow 0$$

и видно, что если $T \rightarrow 0$, то $C_V \rightarrow 0$.

Какие следствия есть из этой теоремы:

1. При $C \rightarrow 0$ для составляющей газа связанной с вращением и колебанием молекул мы получали такой результат, это характерно не только для газа, но и для любой системы взаимодействующих частиц.
2. Коэффициент Нернста объёмного расширения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0$$

при $T \rightarrow 0$. Если расписать через Якобиан, то

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, P)} =$$

но $\partial(P, V) = \partial(T, S)$, следовательно

$$= \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T,$$

но энтропия не зависит ни от каких параметров, следовательно всё стремится к нулю.

3. Термический коэффициент $P \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, поскольку

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0.$$

4. Недостижимость абсолютного нуля, то есть не существует такой точки процесса в которой бы мы могли попасть в точку с $T = 0$. Это я доказывать не буду, просто сформулирую и всё. Доказательство тут простое: можно рассмотреть определённый пример процесса, в цикле Карно есть две изотермы и две изобары, если температура нулевая, то нижняя изотерма является и адиабатой, то есть три адиабаты; посчитаем баланс тепла и он сразу получается равным и большим нуля.

То, что мы рассматривали — для идеального газа и частицы не взаимодействуют друг с другом кроме ситуации соударения, но теорема Нернста верна и для системы взаимодействующих частиц, и для других систем — жидкость, твёрдые тела и тому подобные.

При термодинамическом рассмотрении задачи это не следует ни из каких других принципов и, соответственно, эта теорема получила название третьего начала термодинамики, то есть постулируется. Нернст обобщил богатый экспериментальные материалы, только статистика знает, что энтропия при температуре стремящейся к нулю не зависит от других величин.

Литература

[Лектор] Лектор Комаров К.П.

[Румен] Ю. Б. Румер, М. Ш. Рыкин „Термодинамика, статистическая физика и кинетика“

[Левич] В. Г. Левич „Курс теоретической физики“, том 1.

[Бурштейн] А. Н. Бурштейн „Молекулярная физика“