

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.С. Малышевский

**ТЕРМОДИНАМИКА И
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
(КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ)**

Учебное пособие

Ростов-на-Дону

2014

Малышевский В.С.

Термодинамика и статистическая физика (конспекты лекций): учебное пособие / В.С. Малышевский. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета. 2014. – 78 с.

Учебное пособие основано на конспектах семестрового курса лекций, читаемых автором для студентов, обучающихся по направлениям «Радиофизика» и «Техническая физика», и представляет собой краткое изложение основ термодинамики и статистической физики.

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Южного
федерального университета

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой
теоретической физики Кабардино-Балкарского государственного университета

М.Х. Хоконов

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой
теоретической и вычислительной физики Южного федерального университета

Л.А. Бугаев

© Южный федеральный университет, 2014

© Оформление. Издательство Южного федерального университета, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	6
Конфигурационное пространство микросостояний	6
Статистический ансамбль.....	9
Теорема Лиувилля	10
Свойства функции распределения.....	11
Число состояний статистической системы.....	12
СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ.....	14
Микроканоническое распределение.....	14
Каноническое распределение.....	15
Модуль канонического распределения	19
Статистическая сумма и вычисление средних значений	20
Классическое каноническое распределение	22
Теплоемкость идеального кристалла. Закон Дюлонга-Пти	23
Теплоемкость идеального кристалла. Классическая модель.....	24
Теплоемкость идеального кристалла. Формула Эйнштейна	26
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	30
Механическая работа	31
Теплота	31
Математическое отступление. Что такое полный дифференциал?.....	34
Свойства энтропии	35
Принцип энтропии.....	35
Основное термодинамическое неравенство	36
Третье начало термодинамики.....	38
Термодинамические потенциалы.....	39
Тепловые машины	42
Максимальная работа тепловых машин.....	42
Коэффициент полезного действия тепловых машин.....	43
Процесс Джоуля – Томсона.....	45
Системы с переменным числом частиц	46
Условие термодинамического равновесия. Фазовые равновесия	48
Химический потенциал идеального газа.....	50
Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	51
ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ	54
Среднее число частиц в состоянии. Статистика Бозе и Ферми.....	54

Свойства Ферми-газа.....	57
Свойства Бозе-газа.....	58
Фотонный газ	60
ФЛУКТУАЦИИ.....	61
Флуктуации в равновесной статистической термодинамике	61
Флуктуации термодинамических величин в незамкнутых системах	63
Флуктуации объема при постоянной температуре	65
Флуктуации температуры при постоянном объеме.....	67
ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ.....	69
Принцип локального равновесия	69
Медленные процессы	69
Уравнение Больцмана	74
ЛИТЕРАТУРА	78

ВВЕДЕНИЕ

Статистическая физика и термодинамика являются важными разделами теоретической физики. В них изучаются физические процессы, происходящие в макроскопических телах, т.е. телах, содержащих огромное число атомов, молекул, электронов или ионов. Соответственно, существует и два метода изучения таких макроскопических систем – статистический и термодинамический.

Термодинамический метод устанавливает связи между наблюдаемыми физическими величинами, характеризующими состояние системы, такими как давление, объем, температура, концентрация раствора и т.п. Такой метод обладает большой логической простотой, и позволяет с наиболее общих позиций изучить физическую суть явлений, не требуя сведений о микроскопической структуре вещества.

Статистический метод основан на представлениях об атомно-молекулярной структуре вещества. Его задача состоит в установлении законов поведения макроскопических тел, исходя из законов движения составляющих эти тела микроскопических частиц. Этот метод позволяет находить уравнения состояния конкретных макроскопических систем и дает обоснование законам термодинамики.

Методы термодинамики и статистической физики являются наиболее общими при изучении макроскопических систем, и этим они отличаются от методов механики, электродинамики, оптики и других разделов физики.

Пособие основано на конспектах семестрового курса лекций, читаемых автором для студентов, обучающихся по направлениям «Радиофизика» и «Техническая физика», и представляет собой краткое изложение основ статистической термодинамики. Поэтому его следует рассматривать скорее как «шпаргалку для отличника», а не как регулярный учебник. Для более глубокого изучения и понимания предмета следует обратиться к рекомендованной в пособии литературе.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Конфигурационное пространство микросостояний

Итак, мы будем изучать поведение систем, состоящих из большого числа частиц. Рассмотрим физическую систему (рис.1), состоящую из N частиц. Полное описание такой системы могло бы дать знание компонент импульсов и координат всех частиц системы.

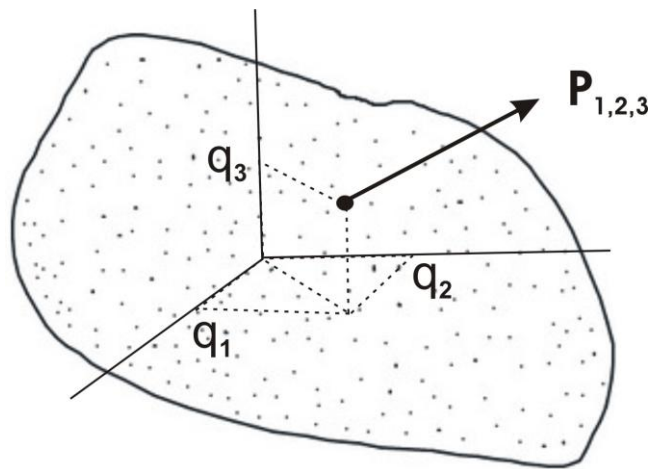


Рис. 1

Предположим, что мы их знаем - $3N$ значений компонент импульсов p_i и $3N$ значений координат q_i . Таким образом, всего у нас $6N$ значений, так называемых обобщенных координат. Представим $6N$ мерное пространство. Состояние системы в некоторый момент времени описывается точкой в таком $6N$ -мерном пространстве, которое называют фазовым или конфигурационным пространством.

Определение: микросостояние – это совокупность значений обобщенных импульсов и координат частиц системы в некоторый момент времени.

В какие-то моменты времени частицы взаимодействуют. Поэтому с течением времени фазовая точка перемещается в фазовом пространстве. Таким

образом, последовательность состояний укладывается на некоторую линию, которую называют фазовой траекторией (рис.2).

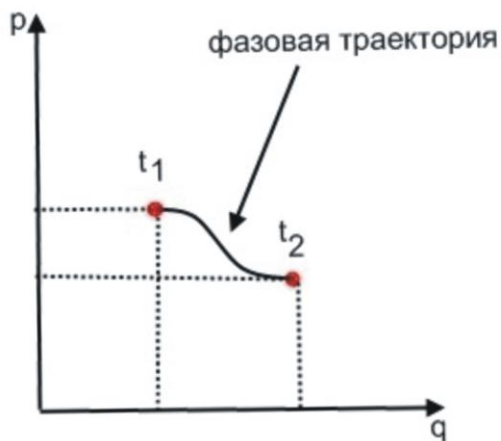


Рис. 2



Рис. 3

В соответствие с принципом детерминизма фазовая траектория не может пересекаться (решения уравнений движения единственны). Поэтому невозможна реализация ситуации, показанной на рис.3.

Пусть в процессе эволюции системы реализуется фазовая траектория, показанная на рис. 4.

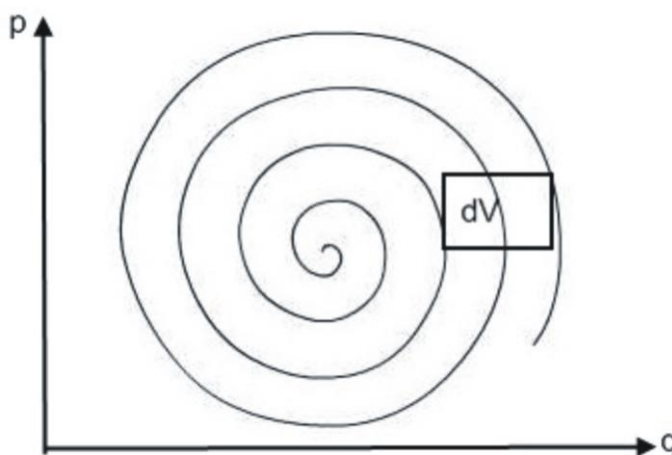


Рис. 4

Выберем элемент фазового объема в конфигурационном пространстве:

$$d\mathfrak{R} = dpdq = dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}.$$

Вероятность того, что состояние системы в некоторый момент времени окажется в элементе фазового объема $dpdq$, пропорциональна величине этого фазового объема: $dw \sim dpdq$ или

$$dw = \rho(p, q) dpdq,$$

где $\rho(p, q)$ - функция распределения фазовых точек.

Средние значения измеряемых макроскопических величин определяют макросостояния. Одному и тому же макросостоянию соответствует множество микросостояний. Например, одной и той же температуре идеального газа соответствуют различные положения молекул и их скоростей. Знание функции распределения очень важно, так как если мы ее знаем, то мы знаем о системе все. Если есть некоторая физическая величина $x(p, q)$, которая зависит от p и q , то наблюдаемое среднее (макроскопическое) значение этой величины определяется как: $\langle x \rangle = \int x(p, q) \rho(p, q) dpdq$.

Определение: если наблюдаемые макроскопические величины (давление, температура и т.д.) равны своим средним значениям, то такое состояние системы называют равновесными.

Существуют экстенсивные (т.е. аддитивные) и интенсивные физические величины. К числу интенсивных величин относят температуру, концентрацию, давление. Например, при сложении систем $T \neq T_1 + T_2$. К числу экстенсивных величин относят энергию, объем. Например, при сложении двух систем: $V = V_1 + V_2$. Системы, которые не взаимодействуют с окружающей средой, называют замкнутыми (квазизамкнутыми).

Статистический ансамбль

Пусть T – время наблюдения за состоянием системы, а dt – время, в течение которого фазовая точка, описывающая микросостояние системы, побывала в элементе фазового объема $d\mathcal{R} = dpdq$ (рис. 5).

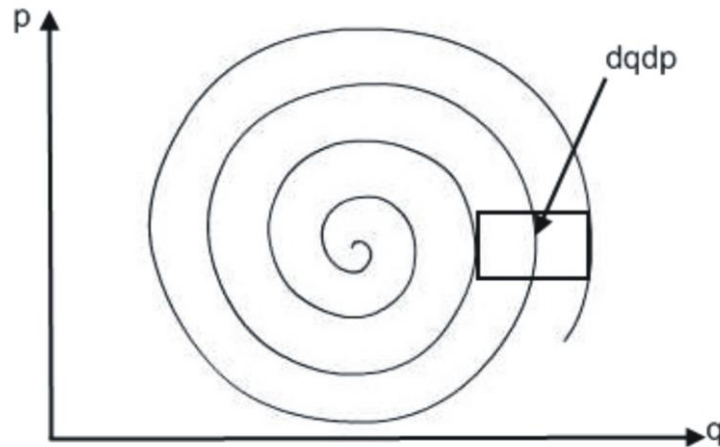


Рис. 5

Тогда вероятность появления частицы в фазовом объеме $d\mathcal{R}$ равна $dw = dt/T$. В процессе эволюции система побывает в разных точках фазового пространства с разной вероятностью. Поэтому можно не следить за эволюцией системы во времени, а представить, что у нас имеется много копий системы и каждая находится в каком-то из возможных микросостояний.

Определение: статистический ансамбль – это набор копий одной и той же системы, которые находятся в разных микросостояниях. Средние значения тогда можно вычислить как среднее по ансамблю, а не по времени. Возможность замены усреднения по времени средним по ансамблю составляет содержание так называемой **эргодической гипотезы**. Распределение вероятности в ансамбле удовлетворяет одному важному свойству, которое отражено в теореме Лиувилля.

Теорема Лиувилля

Фазовые точки с течением времени перемещаются в фазовом пространстве. Поскольку траектории в фазовом пространстве не пересекаются, то движение фазовых точек в фазовом пространстве можно представить как течение жидкости (см. рис.6).

При этом плотность фазовых точек определяется функцией распределения $\rho(p, q)$. Пусть v - скорость фазовых точек в фазовом пространстве. Тогда можно записать уравнение непрерывности:

$$\partial\rho/\partial t + \text{div}(\rho v) = 0.$$

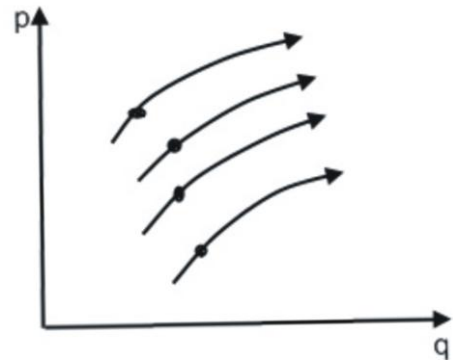


Рис. 6

В стационарном случае, когда ρ явно не зависит от времени: $\partial\rho/\partial t = 0$. Тогда уравнение непрерывности приобретает следующий вид: $\text{div}(\rho v) = 0$. Запишем дивергенцию в явном виде:

$$\text{div}(\rho v) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i).$$

Раскроем эти производные:

$$\text{div}(\rho v) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right)$$

Если функция Гамильтона описываемой системы $H = H(p, q)$, то в соответствие с уравнениями Гамильтона для \dot{q}_i и \dot{p}_i имеем

$\dot{q}_i = \partial H / \partial p_i$, $\dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i$. Подставим \dot{q}_i и \dot{p}_i в последнее уравнение. После подстановки в нем сократятся второе и четвертое слагаемые:

$$\operatorname{div}(\rho v) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right] = \frac{d\rho}{dt} = 0.$$

Равенство нулю полной производной $d\rho/dt=0$ означает, что плотность фазовых точек в процессе эволюции системы вдоль фазовой траектории не изменяется, или что тоже самое - фазовый объем, занимаемый системой может изменять свою форму, но не изменит величины.

Теорема Лиувилля: для равновесной системы объем занимаемого ею фазового пространства не меняется.

Следствие. В общем случае обобщенные импульсы и координаты являются функциями времени $p(t)$ и $q(t)$, но функция распределения, зависящая от обобщенных импульсов и координат, от времени не зависит. Иными словами функция распределения зависит от независимых от времени комбинаций p, q (такие комбинации называют интегралами движения). Таким образом, функция распределения зависит от интегралов движения. Всего имеется семь интегралов движения (энергия, три компоненты импульса и три компоненты момента импульса) - $\rho(E, \mathbf{P}, \mathbf{M})$. Если система не движется и не вращается как целое, то $\mathbf{P}=0$, $\mathbf{M}=0$. В этом случае функция распределения будет зависеть только от энергии $\rho(E)$.

Свойства функции распределения

Если система состоит из двух слабо взаимодействующих частей А и В (см. рис.7), то вероятность реализации некоторого состояния совокупной системы является мультипликативной величиной, т.е. $dw_{AB} = dw_A dw_B$.

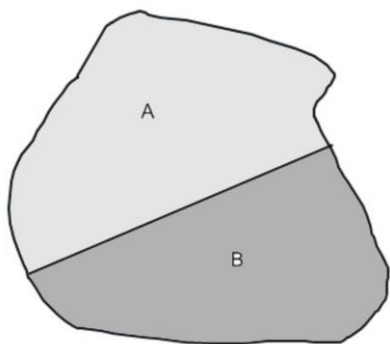


Рис. 7

Аналогичное соотношение можно записать для функции распределения $\rho_{AB} = \rho_A \rho_B$. Энергия – величина аддитивная, поэтому полная энергия совокупной системы $E = E_1 + E_2$. С другой стороны $\ln \rho_{AB} = \ln \rho_A + \ln \rho_B$. То есть логарифм функции распределения и энергия –

аддитивные величины. Тогда можно утверждать, что: $\ln \rho = \alpha + \beta E, \Rightarrow \rho = \exp\{\alpha + \beta E\}$, где α, β - некоторые константы.

Число состояний статистической системы

На рис. 8 изображена точка, которая описывает одну из подсистем в нашем ансамбле. В одномерном случае в соответствии с соотношением неопределенностей это состояние занимает в фазовом пространстве некоторый минимальный объем, равный $\Delta p \Delta q = h$ (h - постоянная Планка).

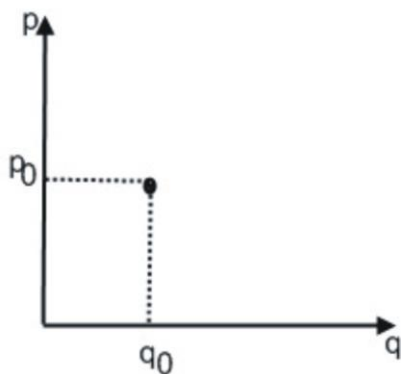


Рис. 8

Если у системы имеется S степеней свободы, то объем, занимаемый в фазовом пространстве одним состоянием $\Delta p \Delta q = h^S$. Это означает, что число состояний $d\Gamma$, которые попадают в некоторый произвольный элемент объема $d\mathcal{R}$ фазового пространства, будет равно $d\Gamma = \frac{d\mathcal{R}}{h^S}$. Число состояний в интервале

энергий $E, E+dE$ $d\Gamma = \frac{d\mathcal{R}}{dE} \frac{1}{h^S} dE = \Gamma(E) dE$. То есть плотность состояний $\Gamma(E)$

равна $\Gamma(E) = \frac{d\mathcal{R}}{dE} \frac{1}{h^S}$.

Упражнение. Найти плотность числа состояний для частицы, находящейся в трехмерном ящике объемом V (рис.9).

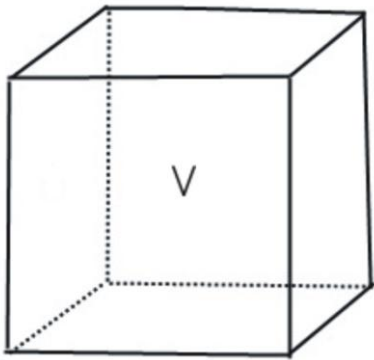


Рис. 9

Модуль импульса частицы находится в интервале p , $p+dp$. По определению число состояний: $d\Gamma = \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{r}}{h^3}$, где $d\mathbf{p} = p^2 dp \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. $d\mathbf{r} = dx dy dz$. После интегрирования по объему и углам получим окончательно:

$$d\Gamma = \frac{p^2 dp}{h^3} \int_V dx dy dz \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}$$

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Повторение. Статистический ансамбль – это мысленный набор копий (фотографий) одной и той же системы, находящихся в разных микросостояниях. Средние значения физических величин, вычисляемые как среднее по ансамблю, равны средним по времени наблюдения (эргодическая гипотеза). Для равновесного статистического ансамбля справедлива теорема Лиувилля - объем занимаемого им фазового пространства не меняется. Равновесная функция распределения зависит от независимых от времени комбинаций p, q (такие комбинации называют интегралами движения). Замкнутая система – это система, которая не взаимодействует с окружающей средой. Для таких систем внутренняя энергия сохраняется.

Микроканоническое распределение

Какова вероятность найти систему с заданной энергией? Данной энергии соответствует множество микросостояний. Это состояние вырождено. Вероятность обнаружить систему пропорциональна числу перестановок частиц внутри системы. Пусть $w(E_i, n)$ - вероятность обнаружить систему с энергией E_i и числом частиц n . Для замкнутой системы, в которой не меняется число частиц, вероятность реализации состояния системы с данной энергией E_i пропорциональна числу микросостояний, соответствующих данной энергии (или пропорциональна кратности вырождения)

$$w(E_i, n) \sim \Gamma(E_i, n).$$

Определение: микроканоническое распределение - это вероятность реализации состояния *замкнутой системы* с данной энергией E_i , которая пропорциональна числу микросостояний, соответствующих данной энергии.

Каноническое распределение

Пусть системы А и В (термостат) не замкнуты и обмениваются энергией и частицами (см. рис.10). Наша задача – найти распределение вероятностей реализации состояний по энергии для системы А, в случае если термостат (система В) представляет собой систему с бесконечным числом степеней свободы.

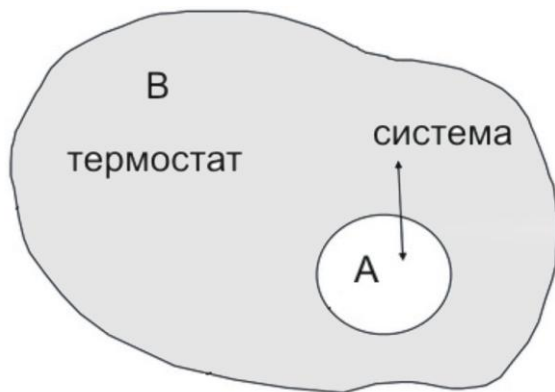


Рис. 10

$A \rightarrow E_i, n$ – энергия и число частиц в системе А. $B \rightarrow E_B, N_B$ – энергия и число частиц в системе В. $A+B \rightarrow E, N$; – энергия и число частиц в системе А+В, $E = E_i + E_B$; $N = n + N_B$. А+В - замкнутая система.

Если совокупная система А+В замкнута, то для нее справедливо

микрканоническое распределение:

$$w_{AB}(E, N) \sim \Gamma(E, N),$$

где $\Gamma(E, N)$ - кратность вырождения состояния совокупной системы с энергией Е. Предположим, что взаимодействие между системой А и В слабо, то есть систему А и систему В можно считать статистически независимыми. Если эти системы статистически независимы, то

$$w_{AB}(E, N) = w_A(E_i, n)w_B(E_B, N_B).$$

Поскольку термостат имеет бесконечное число степеней свободы, то можно считать, что термостат всегда находится в состоянии равновесия, т.е.

$$w_B(E_B, N_B) = \text{const} .$$

Число стояний является мультипликативной величиной, поэтому для статистически независимых систем

$$\Gamma(E, N) = \Gamma(E_i, n)\Gamma(E - E_i, N - n) ,$$

где было учтено, что $E - E_i = E_B$, $N - n = N_B$. Таким образом

$$w_A(E_i, n)w_B(E_B, N_B) \sim \Gamma(E_i, n)\Gamma(E - E_i, N - n) .$$

Так как $w_B(E_B, N_B) = \text{const}$, то

$$w_A(E_i, n) \sim \Gamma(E_i, n)\Gamma(E - E_i, N - n) .$$

Если учесть, что $E \gg E_i, N \gg n$, то дальнейшие преобразования можно было бы провести, воспользовавшись разложением физических величин в ряд Тейлора по малым параметрам. Однако, разложив $\Gamma(E - E_i, N - n)$ в ряд Тейлора по малым величинам E_i, n , мы получим неправильный ответ. Действительно, после разложения $\Gamma(E - E_i, N - n)$ в ряд Тейлора получим:

$$w_A(E_i, n) \sim \Gamma(E_i, n) \left[\Gamma(E, n) - \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \Big|_{E_i=0} E_i - \frac{\partial \Gamma}{\partial N} \Big|_{n=0} n + \dots \right]$$

Такая запись противоречит принципу мультипликативности вероятности w_A , поскольку правая часть аддитивная величина (поскольку энергия и число частиц аддитивны), а левая часть – мультипликативная величина.

Для получения правильного ответа представим число состояний в виде экспоненты от некоторой функции $\sigma(E - E_i, N - n)$, смысл которой будет определен позже. А именно,

$$\Gamma(E - E_i, N - n) = \exp\{\sigma(E - E_i, N - n)\},$$

А теперь разложим в ряд Тейлора функцию $\sigma(E - E_i, N - n)$:

$$\sigma(E - E_i, N - n) = \sigma(E, N) - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E_i=0} E_i - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial N} \right|_{n=0} n + \dots$$

$$w_A(E_i, n) \sim \Gamma(E_i, n) \exp \left[\sigma(E, N) - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E_i=0} E_i - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial N} \right|_{n=0} n \right].$$

Данная запись теперь удовлетворяет принципу мультипликативности. Введем обозначения (как будет показано далее, смысл введенных параметров таков: $\sigma(E, N)$ - энтропия, Θ – температура в энергетических единицах, μ - химический потенциал):

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E_i=0} = \frac{1}{\Theta}, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial N} \right|_{n=0} = -\frac{\mu}{\Theta}.$$

Тогда вероятность обнаружить систему А в состоянии с внутренней энергией E_i определится соотношением:

$$w_A(E_i, n) \sim \exp\left\{-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right\} \Gamma(E_i, n).$$

Последнее соотношение известно как **большое каноническое распределение Гиббса**, где Θ - называют модулем канонического распределения, который является характеристикой термостата. Иногда модуль канонического распределения записывают в виде $\Theta = kT$, где k – постоянная Больцмана, T - температура термостата. Если число частиц в системе постоянно, т.е. $n = const$, то

$$w_A(E_i) \sim \exp\left\{-\frac{E_i}{\Theta}\right\} \Gamma(E_i).$$

Это распределение называют **каноническое распределение Гиббса**:

Нормировка:

$$\sum_{i,n} w_A(E_i, n) = 1.$$

$$const \sum_{i,n} \exp\left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right] \Gamma(E_i, n) = 1.$$

$const = 1/Z$. Нормировочный коэффициент Z называют статистической суммой (или иначе - интегралом состояний):

$$Z = \sum_{i,n} \exp\left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right] \Gamma(E_i, n).$$

$$w_A(E_i, n) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right] \Gamma(E_i, n).$$

Знание статистической суммы очень важно. Этот коэффициент зависит от числа частиц и от модуля канонического распределения. Как будет видно в

дальнейшем, знание статистической суммы играет важнейшую роль в статистической физике.

Важное замечание. Большое каноническое распределение и каноническое распределение являются универсальными для равновесных систем и не зависят от природы физических систем.

Модуль канонического распределения

Свойство 1. Модуль канонического распределения не отрицателен, то есть $\Theta > 0$. Это следует из определения статистической суммы: $Z = \sum_{i,n} \exp[-E_i/\Theta + \mu n/\Theta] \Gamma(E_i, n)$. Если $\Theta < 0$, то условие нормировки $\sum_i w(E_i) = 1$ никогда не будет выполнено, так как ряд разойдется.

Свойство 2. Модуль канонического распределения Θ характеризует равновесное состояние термостата, то есть системы В (рис. 11).

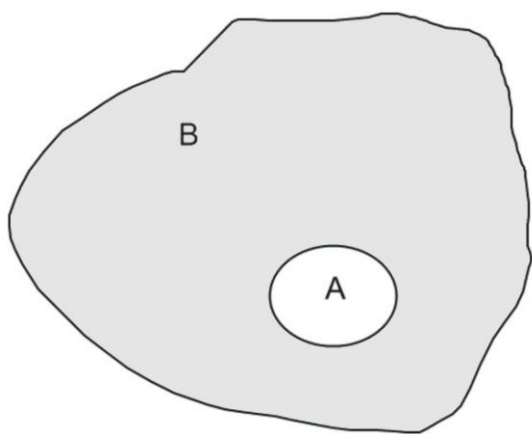


Рис. 11

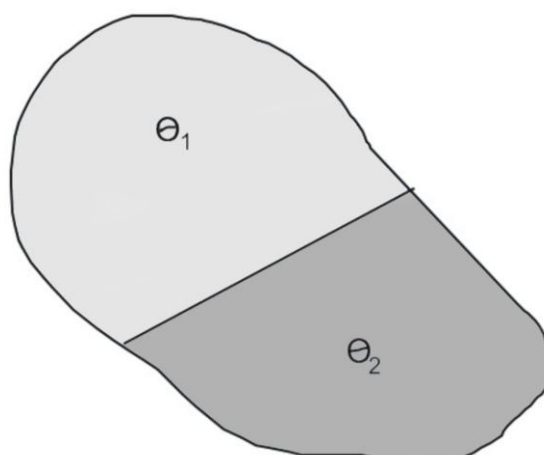


Рис. 12

Доказательство свойства 2. Предположим, что равновесная система А представлена в виде составной системы 1+2, которые также находится в состоянии равновесия (рис.12). Для совокупной системы 1+2 справедливо распределение Гиббса. Это означает, что:

$$w_A(E) \sim \exp[-E/\Theta] \Gamma(E).$$

С другой стороны предположим, что подсистемы 1 и 2 имеют разные модули, т.е.:

$$w_1(E_1) \sim \exp[-E_1/\Theta_1] \Gamma(E_1), \text{ и } w_2(E_2) \sim \exp[-E_2/\Theta_2] \Gamma(E_2).$$

В силу статистической независимости подсистем 1 и 2:

$$w_A(E) = w_1(E_1)w_2(E_2), \quad \Gamma(E) = \Gamma(E_1)\Gamma(E_2).$$

Таким образом:

$$w_A(E) \sim \exp[-E_1/\Theta_1 - E_2/\Theta_2] \Gamma(E).$$

Поскольку полная энергия системы А равна $E = E_1 + E_2$, то сравнивая два выражения для $w_A(E)$, можно увидеть, что равенство может выполняться только при выполнении условия: $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$. То есть, если систему, которая находится в равновесии разбить на две подсистемы, также находящиеся в состоянии равновесии, то модули канонического распределения равны $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$. Или иначе, величина Θ характеризует равновесное состояние совокупной системы.

Статистическая сумма и вычисление средних значений

Одна из основных задач статистической физики – это вычисление средних значений физических величин, характеризующих статистические системы. По определению среднее значение физической величины A равно:

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i w(E_i),$$

где A_i - значение физической величины в состоянии i , а $w(E_i)$ - вероятность реализации состояния i . Оказывается, что знание статистической суммы Z позволяет быстро и эффективно вычислять средние значения физических величин. Рассмотрим простейший пример. Найдем среднее значение энергии системы: $\langle E \rangle = \sum_i E_i w(E_i)$. Подставим в это выражение вместо $w(E_i)$ каноническое распределение:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp[-E_i/\Theta] \Gamma(E_i).$$

Введем новое обозначение: $\xi = -1/\Theta$, тогда: $Z = \sum_i \exp(\xi E_i) \Gamma(E_i)$. Найдем производную $\partial Z / \partial \xi$:

$$\partial Z / \partial \xi = \sum_i E_i \exp(\xi E_i) \Gamma(E_i).$$

В последней формуле мы получили тот же множитель, что и в выражении для средней энергии. Таким образом $\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \xi}$. Выразим производную $\partial Z / \partial \xi$

через модуль канонического распределения: $\frac{\partial Z}{\partial \xi} = \Theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \Theta}$. Тогда:

$\langle E \rangle = \frac{\Theta^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \Theta} = \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta}$. Зная средней $\langle E \rangle$ позволяет вычислить теплоемкость

системы при постоянном объеме C_V : $C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V$.

Классическое каноническое распределение

Если энергетический спектр E_i системы таков, что: $E_{i+1} - E_i \ll \Theta$, то есть интервал между двумя энергетическими участками гораздо меньше температуры (или модуля канонического распределения), то можно считать, что энергетический спектр квазинепрерывен. То есть энергию E_i заменим на $E(p, q)$, где p – обобщенный импульс, q – обобщенная координата, а величину Γ_i мы запишем как $\frac{dpdq}{h^s}$:

$$E_i \rightarrow E(p, q), \quad \Gamma_i \rightarrow \frac{dpdq}{h^s}.$$

При этом: $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$, $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_s$. Таким образом, классическое каноническое распределение будет иметь следующий вид:

$$dw(p, q) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E(p, q)}{\Theta}\right) \frac{dpdq}{h^s}, \quad Z = \int \exp\left(-\frac{E(p, q)}{\Theta}\right) \frac{dpdq}{h^s}.$$

Вероятность того, что система находится в таком состоянии, что её обобщенные координаты и импульсы попадают в интервалы $(q, q + dq)$ и $(p, p + dp)$ соответственно $dw(p, q)$. Причем, h^s - объем ячейки в фазовом пространстве, который занимает одно состояние. Итак, классическое каноническое распределение будет иметь вид (как и следовало ожидать, постоянная Планка не вошла в классическое распределение Гиббса):

$$dw(p, q) = \frac{\exp[-E(p, q)/\Theta] dpdq}{\int \exp[-E(p, q)/\Theta] dpdq}.$$

Интеграл, стоящий в знаменателе – это интеграл состояний (это статистическая сумма для непрерывных параметров), $E(p, q)$ - классическая энергия. В случае газа, энергию представляем в виде: $E(p, q) = T(p, q) + U(p, q)$, где $T(p, q)$ - кинетическая энергия частиц, а $U(p, q)$ - потенциальная энергия частиц. Если $U(p, q) = 0$, то получаем распределение Максвелла. Если $T(p, q) = 0$, то это распределение Больцмана для частиц, находящихся во внешнем поле, а если $U(p, q) \neq 0$, $T(p, q) \neq 0$, то это распределение Максвелла-Больцмана.

Теплоемкость идеального кристалла. Закон Дюлонга-Пти

Зависимость теплоемкости при постоянном объеме от температуры $C_V(T)$ показана на рис. 13. Экспериментально установлено, что существует область высоких температур, при которых теплоемкость постоянна $C_V \neq C_V(T)$.



Рис. 13

Закон Дюлонга-Пти: удельная теплоемкость твердых тел не зависит от температуры и равна для одного моля вещества $3R$, где R – универсальная газовая постоянная. $R = N_A k$, где N_A – число Авогадро, а k – постоянная Больцмана. В области высоких температур, то есть при $\Theta \gg E_{i+1} - E_i$ можно использовать классическое каноническое распределение для

расчета внутренней энергии и теплоемкости. Поскольку средняя энергия $\langle E \rangle = \Theta \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \Theta}$, $\Theta = kT$, то достаточно вычислить статистическую сумму (интеграл состояний) и посмотреть, действительно ли C_V не зависит от T . Интеграл состояний имеет вид:

$$Z = \frac{1}{N!} \int \exp\left(-\frac{E(p, q)}{\Theta}\right) \frac{dpdq}{h^s},$$

где $N!$ - число возможных перестановок между одинаковыми состояниями.

Теплоемкость идеального кристалла. Классическая модель

Представим модель кристалла в виде атомов, которые находятся в узлах кристаллической решетки и совершают гармонические колебания по трем степеням свободы независимо друг от друга. То есть, будем считать, что каждый атом находится внутри трехмерной гармонической потенциальной ямы. Рассмотрим один моль вещества, следовательно $N = N_A$, где N – число атомов в моле (число Авогадро). Число степеней свободы: $S = 3N_A$:

$$dp = dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}, \quad dq = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}.$$

Каждая тройка обобщенных импульсов (и координат) $dp_1 dp_2 dp_3$ будет относиться к одному атому. Индексом i будем обозначать степень свободы (это не номер атома!!). Тогда:

$$dpdq = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i.$$

Энергия:

$$E(p, q) = T(p) + U(q).$$

Кинетическая энергия:

$$T(p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

Потенциальная энергия:

$$U(q) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{Kq_i^2}{2}.$$

Здесь K – феноменологический коэффициент упругости в потенциале взаимодействия (не путать с постоянной Больцмана). Найдем статистическую сумму:

$$Z = \frac{1}{N!} \int \exp \left[- \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{Kq_i^2}{2} \right) / \Theta \right] \prod_{i=1}^{3N} \frac{dp_i dq_i}{h^{3N}}.$$

$N!$ – это число возможных перестановок между одинаковыми состояниями.

Заметим, что

$$\exp \left[- \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{Kq_i^2}{2} \right) / \Theta \right] = \prod_{i=1}^{3N} \exp \left[- \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{Kq_i^2}{2} \right) / \Theta \right].$$

Тогда:

$$Z = \frac{1}{N! h^s} \prod_{i=1}^{3N} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{p_i^2}{2m\Theta} \right] dp_i}_1 \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{Kq_i^2}{2\Theta} \right] dq_i}_2.$$

Интегралы 1 и 2 – это интегралы Пуассона, значения которых хорошо известны:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(- \frac{p_i^2}{2m\Theta} \right) dp_i = (2\pi m\Theta)^{1/2},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(- \frac{Kq_i^2}{2\Theta} \right) dq_i = \left(\frac{2\pi\Theta}{K} \right)^{1/2}.$$

Результат интегрирования не зависит от i , следовательно, произведения в приведенных выше формулах заменяются простым возведем последних выражений в степень $3N$. Зная статистическую сумму можно найти среднюю энергию системы и теплоемкость при постоянном объеме:

$$\langle E \rangle = \Theta^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \Theta}, \quad C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V$$

Перепишем выражение для статистической суммы в виде:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} (2\pi m \Theta)^{3N/2} (2\pi \Theta / K)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} (2\pi m)^{3N/2} (2\pi / K)^{3N/2} \Theta^{3N}.$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \Theta} = 3N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} (2\pi m)^{3N/2} \left(\frac{2\pi}{K} \right)^{3N/2} \Theta^{3N-1} \frac{\Theta}{\Theta} = 3NZ \frac{1}{\Theta}.$$

Найдем среднюю энергию:

$$\langle E \rangle = \Theta^2 \frac{1}{Z} 3NZ \frac{1}{\Theta} = 3N\Theta = 3NkT.$$

Вычислим теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{\partial(3NkT)}{\partial T} = 3Nk = 3N_A k = 3R,$$

Таким образом, простая классическая модель подтверждает закон Дьюлонга-Пти. Когда температура кристалла понижается, то классическое рассмотрение становится неприменимо. Понижение температуры приводит к тому, что интервал между уровнями становится сравнимым с температурой $E_{i+1} - E_i \approx \Theta$. В этом случае становится необходимым учитывать дискретность состояний системы, то есть использовать квантовый подход.

Теплоемкость идеального кристалла. Формула Эйнштейна

Рассмотрим кристалл как совокупность квантовых трехмерных осцилляторов. Мы рассматриваем колебания по трем степеням свободы, независимые друг от друга (см. рис.14). Энергия гармонического квантового осциллятора: $E_n = h\nu(n+1/2)$, $n=0,1,2,\dots$ Вспомним формулу для статистической суммы:

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i).$$

У нас имеется N атомов (1 моль вещества).
 Полное число степеней свободы: $S=3N$.
 Обозначим номер осциллятора через j . Тогда
 $j_{\max} = 3N$. и $E_i \Rightarrow \sum_{j=1}^{3N} E_i^{(j)}$. Число состояний
 (величина мультипликативная)

$$\Gamma(E_i) = \prod_{i=1}^{3N} \Gamma(E_i^{(j)}). \quad \text{Статистическая сумма}$$



Рис. 14

примет вид:

$$Z = \sum_n \exp \left[-\frac{1}{\Theta} \sum_{j=1}^{3N} E_n^{(j)} \right] \prod_{j=1}^{3N} \Gamma(E_n^{(j)}) = \prod_{j=1}^{3N} \sum_n e^{(-E_n^{(j)}/\Theta)} \Gamma(E_n^{(j)})$$

(суммирование по квантовым числам). n -тая энергия j -того осциллятора $E_n^{(j)} = h\nu(n+1/2)$ не зависит от индекса осциллятора j . Состояния одномерного осциллятора не вырождены, поэтому число состояний, которое реализует осциллятор в n -ом состоянии $\Gamma(E_n^{(j)}) = 1$.

$$\prod_{j=1}^{3N} \sum_n \exp\{-h\nu(n+1/2)/\Theta\} = \prod_{j=1}^{3N} \exp(-h\nu/2\Theta) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-h\nu n/\Theta).$$

Вычисление суммы можно произвести по формуле геометрической прогрессии¹. Таким образом:

¹ Сумма геометрической прогрессии: $1 + q + q^2 + q^3 + \dots = (1 - q)^{-1}$.

$$Z = \prod_{j=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu/2\Theta}}{1 - e^{-h\nu/\Theta}}.$$

Окончательно получим выражение для статистической суммы квантовых осцилляторов:

$$Z = \left\{ \frac{\exp(-h\nu/2\Theta)}{1 - \exp(-h\nu/\Theta)} \right\}^{3N}.$$

Принимая во внимание, что

$$\langle E \rangle = \Theta^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \Theta}, \quad C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V,$$

Получим для теплоемкости (**формула Эйнштейна**)

$$C_V = 3R \frac{(h\nu/\Theta)^2 \exp(h\nu/\Theta)}{[\exp(h\nu/\Theta) - 1]^2}.$$

Впервые этот результат для теплоемкости гармонического кристалла в квантовом подходе получил Эйнштейн. В пределе высоких температур $h\nu/\Theta \ll 1$ последнее соотношение дает классический результат $C_V = 3R$.

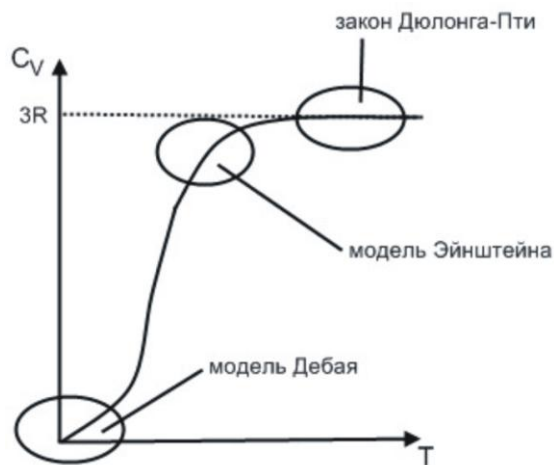


Рис. 15

Эта формула описывает поведение теплоемкостей при низких температурах в модели квантовых гармонических **независимых** осцилляторов. Каждый осциллятор совершает колебания по трем направлениям независимо от того, как колеблются другие атомы кристаллической решетки.

Формула Эйнштейна не описывает поведение теплоемкости при $T \rightarrow 0$. Поведение теплоемкости при $T \rightarrow 0$ описывается в модели Дебая, которая учитывает коррелированность тепловых колебаний атомов (см. рис.15).

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Рассмотрим систему А, находящуюся в термостате В (см. рис.16) и зададимся вопросом: каким образом можно изменить энергию системы А.

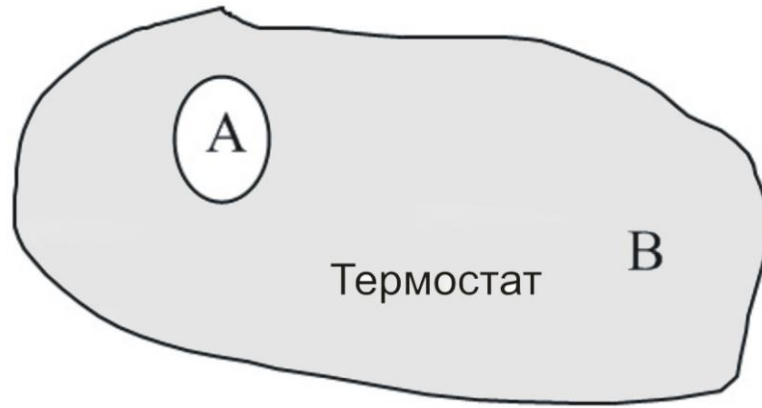


Рис. 16

Пусть i - некоторое состояние системы А. E_i - внутренняя энергия системы А в состоянии i . $w(E_i) = w_i$ - вероятность того, что в процессе взаимодействия системы с термостатом будет реализовано состояние i с энергией E_i . Наша система неконтролируемым образом взаимодействует с термостатом.

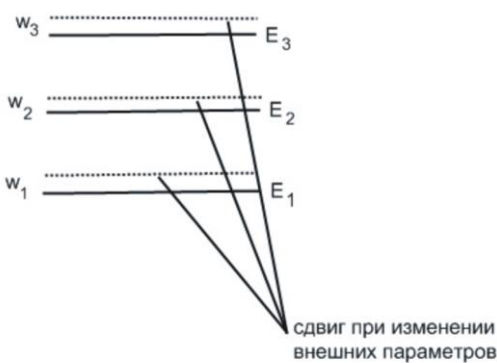


Рис. 17

Средняя энергия этой системы: $\langle E \rangle = \sum_i E_i w_i$, где w_i - вероятность реализации этого состояния. Изменить энергию системы можно двумя способами. Либо изменить энергию возможных состояний E_i , либо изменить вероятности реализации w_i состояний с данной энергией (см. рис.17). Чтобы изменить

энергию каждого уровня нужно над системой совершить механическую работу (например, изменить ее объем). А изменить вероятности w_i какого-либо состояния можно путем передачи или отъема тепла от системы:

$$\langle E \rangle = \left(\sum_i E_i w_i \right)_{w_i = \text{const}} + \sum_i (E_i w_i)_{E_i = \text{const}} .$$

$$dE = \underbrace{\left(\sum_i dE_i w_i \right)_{w_i = \text{const}}}_{dW} + \underbrace{\left(\sum_i E_i dw_i \right)_{E_i = \text{const}}}_{dQ} ,$$

$$\text{или } dE = dW + dQ .$$

Механическая работа

Работа, которая совершается над системой: $dW = \left(\sum_i dE_i w_i \right)_{w_i = \text{const}}$. При этом изменяются внешние параметры, от которых зависит энергия системы, $E_i = E_i(a)$, где a – внешние параметры (например, объем, электромагнитное поле, гравитационное поле и пр.). Тогда: $dE_i = \frac{\partial E_i}{\partial a} da$. Пусть, для определенности $a = V$, где V – объем. Если под внешним параметром понимать объем, тогда механическая работа равна:

$$dW = \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} w_i dV = -pdV ,$$

где $p = - \left(\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} w_i \right)_{w_i = \text{const}}$ – давление в системе. Закон сохранения энергии

фактически выглядит следующим образом $dE = -pdV + dQ$.

Теплота

По определению $dQ = \left(\sum_i dE_i w_i \right)_a$. Представим количество теплоты иначе, а

именно:

$$dQ = dE - dW = dE - \left(\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} w_i \right)_{w_i = \text{const}} .$$

Для того чтобы вычислить количество теплоты по последней формуле используем распределение Гиббса: $w_i = \frac{1}{Z} \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i)$. Тогда

$$dQ = dE - \frac{1}{Z} \sum_i dE_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i).$$

Задача состоит в том, чтобы выразить dQ через макроскопические параметры: температуру, статистическую сумму, энергию. Решение этой задачи даст ответ на вопрос: «Каким образом передаваемая теплота связана с микроскопическими параметрами системы?» Для этого необходимо вычислить сумму в правой части последней формулы $\xi = \sum_i dE_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i)$. Идея состоит в том, чтобы выразить величину ξ через статистическую сумму и ее производную. Для этого найдем дифференциал от статистической суммы $Z = \sum_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i)$.

$$dZ = \sum_i \frac{\partial}{\partial E_i} \left[e^{-\frac{E_i}{\Theta}} \Gamma(E_i) \right] dE_i + \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[\sum_i e^{-\frac{E_i}{\Theta}} \Gamma(E_i) \right] d\Theta.$$

При данном значении E_i число состояний $\Gamma(E_i)$ фиксировано (то есть в первом слагаемом не надо дифференцировать $\Gamma(E_i)$).

$$dZ = -\frac{1}{\Theta} \sum_i dE_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i) + \frac{d\Theta}{\Theta^2} \sum_i E_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i).$$

Так как средняя энергия системы определена как

$$E = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i),$$

то

$$dZ = -\frac{1}{\Theta} \sum_i dE_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i) + \frac{d\Theta}{\Theta^2} EZ.$$

Таким образом, искомая величина ξ может быть записана как

$$\xi = \sum_i dE_i \exp(-E_i / \Theta) \Gamma(E_i) = \frac{d\Theta}{\Theta} EZ - \Theta dZ.$$

Теперь количество переданной теплоты будет выражено следующим образом:

$$dQ = dE - \frac{1}{Z} \left[\frac{d\Theta}{\Theta} EX - \Theta dZ \right] = dE - \frac{d\Theta}{\Theta} E + \Theta d \ln Z.$$

Последнее соотношение можно несколько упростить, а именно, выразить через дифференциал новой функции:

$$dQ = \Theta \left[\frac{dE}{\Theta} - \frac{d\Theta}{\Theta^2} E + d \ln Z \right] = \Theta \left[d(E/\Theta) + d \ln Z \right] = d \left[\ln Z + E/\Theta \right] = \Theta d\sigma,$$

где $\sigma = \ln Z + E/\Theta$ - некоторая безразмерная величина. Таким образом: $dQ = \Theta d\sigma$,

или в иных обозначениях $dQ = TdS$, где $S = k\sigma$, $T = Q/k$. Итак:

$$dE = -pdV + \Theta d\sigma = -pdV + TdS.$$

Безразмерная величина σ называются **энтропией**. Для квазиравновесных систем изменение энтропии является мерой теплоты, переданной системе. Последнее уравнение называют **основным термодинамическим равенством**. Это равенство фактически выражает закон сохранения энергии для квазиравновесных систем.

Математическое отступление. Что такое полный дифференциал?

Пусть $F(x)$ - функция от одной переменной. Если

$$dF = F(x+dx) - F(x) = \frac{\partial F}{\partial x} dx$$

то говорят что dF – полный дифференциал. Тогда: $\int_1^2 dF = F(2) - F(1)$ - значение интеграла определяется только начальным и конечным значениями функции на промежутке интегрирования.

Пусть теперь $F(x, y)$ - функция двух переменных, причем $dF = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$. Для того чтобы величина dF была полным дифференциалом, должна существовать такая функция F , чтобы:

$$dF = F(x+dx, y+dy) - F(x, y), \quad dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy.$$

То есть, для того чтобы dF был полным дифференциалом, необходимо выполнение очевидного условия на функции $P(x, y) = \partial F / \partial x$ и $Q(x, y) = \partial F / \partial y$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y = \partial^2 F / \partial x \partial y.$$

Пример. При выполнении каких условий на функции $p(V, S)$ и $T(V, S)$ $dE = -pdV + TdS$ будет полным дифференциалом? В силу закона сохранения энергии при квазиравновесном переходе из состояния 1 в состояние 2 изменение энергии системы определяется начальным и конечным состояниями и не зависит от пути перехода из 1 в 2, т.е. $\int_1^2 dE = E_2 - E_1$. При возвращении в исходную точку энергия системы не изменяется, т.е. $\oint dE = 0$. Это означает, что dE - полный

дифференциал, следовательно, на функции $p(V,S)$ и $T(V,S)$ должно распространяться условие $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$.

Свойства энтропии

Состояние равновесия характеризуется тем, что средняя энергия системы приблизительно равна наиболее вероятному значению ($E_{н.в.} \approx E$). Качественная зависимость $w_i(E_i)$ для систем с большим числом степеней свободы показана на рис.18.

Для квазизамкнутой системы $E_i \rightarrow E$ и статистическая сумма примерно равна $Z = \exp(-E/\Theta) \Gamma(E)$. Принимая во внимание определение энтропии как $\sigma = \ln Z + E/\Theta$, получим, что для квазизамкнутых систем энтропия равна логарифму числа состояний $\sigma = \ln \Gamma(E)$. Из последнего соотношения следуют свойства энтропии: энтропия – аддитивная величина, энтропия – величина не отрицательная: $\sigma \geq 0$ (так как $\Gamma(E) \geq 1$).

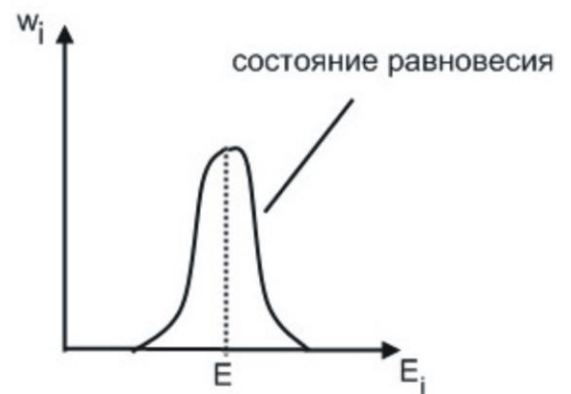


Рис. 18

Принцип энтропии

Рассмотрим квазизамкнутую систему, для которой справедливо микроканоническое распределение, то есть $w_i \sim \Gamma_i$. Тогда для такой замкнутой системы: $\sigma \sim \ln w_i$ - **формула Больцмана**. Проведем мысленный эксперимент. Выведем систему из состояния равновесия (см. рис.19) и наблюдаем за ее эволюцией во времени. За время наблюдения T система находилась в течение

времени Δt_1 - в состоянии 1 и в течение времени Δt_2 - в состоянии 2. Опыт показывает, что во втором состоянии система находится намного дольше, т.е. $\Delta t_2 > \Delta t_1$.

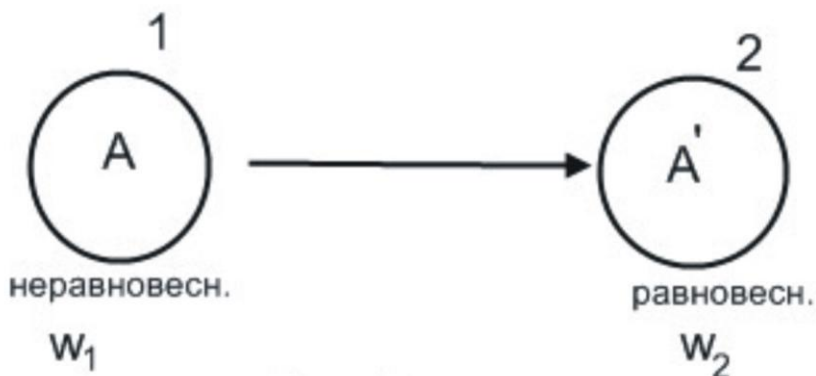


Рис. 19

Соответствующие вероятности найти систему в состоянии 1 и 2 равны $w_1 = \Delta t_1 / T$ и $w_2 = \Delta t_2 / T$. Поскольку $\Delta t_2 > \Delta t_1$ то $w_2 > w_1$. Изменение энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2 будет таким: $\sigma_2 - \sigma_1 \sim \ln w_2 - \ln w_1 = \ln(w_2 / w_1) > 0$.

Вывод: $\Delta\sigma > 0$ - энтропия при переходе к равновесному состоянию растет. Наиболее вероятными в квазизамкнутой системе являются процессы, при которых энтропия возрастает или не меняется. Иначе это утверждение называют вторым началом термодинамики (принцип энтропии). Если переход осуществляется из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние, то энтропия не изменяется. То есть изменение энтропии показывает направленность необратимых процессов в термодинамике.

Основное термодинамическое неравенство

Положим, что система А находится в равновесном состоянии 1 и квазиравновесным способом переводится в равновесное состояние 2 (см. рис.20).

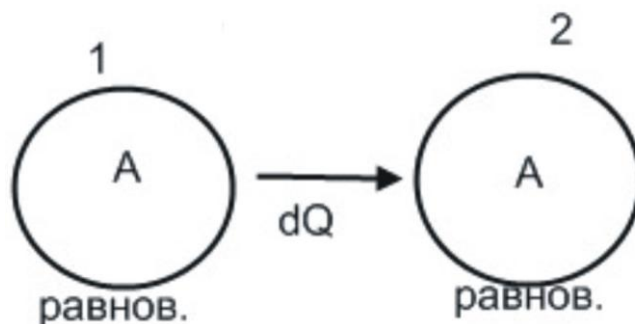


Рис. 20

То есть в процессе медленного перехода 1 - 2 система в каждый малый момент времени успевает восстанавливать состояние равновесия. В процессе перехода системе передается некоторое количество теплоты dQ . Причем $dQ = \Theta d\sigma \Rightarrow d\sigma = dQ / \Theta$. Пусть теперь система в начальный момент времени находилась в неравновесном состоянии, и при тех же условиях переходит в равновесное состояние. Поскольку при таком переходе энтропия возрастает в соответствии с принципом энтропии то $d\sigma > dQ / \Theta$. В общем случае $d\sigma \geq dQ / \Theta$ (это соотношение носит название неравенства Клаузиуса), т.е. для неравновесных процессов изменение энтропии не является мерой передачи тепла. Тогда основное термодинамическое равенство становится неравенством и выглядит следующим образом: $dE \leq -pdV + \Theta d\sigma$.

Кратко о главном. Первое начало термодинамики $dE = dW + dQ$ (закон сохранения энергии). Второе начало термодинамики гласит: при стремлении систем к термодинамическому равновесию энтропия растет. Все процессы в природе имеют направленность. Если процесс квазиравновесный, то $dQ = TdS$. Для неравновесных процессов $dQ < TdS$. Для неравновесных процессов изменение энтропии не является мерой передачи теплоты и $dE \leq dW + TdS$ - основное термодинамическое неравенство.

Третье начало термодинамики

Рассмотрим некую статистическую систему. Пусть - E_i – набор энергий, которые может принимать наша система. Система находится в термостате с большим количеством степеней свободы. Пусть Θ - температура термостата. Если $\Theta > \Delta E$ где $\Delta E = E_{n+1} - E_n$, то влияние термостата В приводит к тому, что между состояниями возникают переходы.

Если систему охладить до такой температуры, при которой $\Theta < \Delta E$, $\Theta < E_1 - E_0$, то энергии тепловых флуктуаций не хватит для возникновения переходов между состояниями. В этом случае тепловые возбуждения не смогут перевести систему А из основного состояния E_0 в состояние E_1 . Таким образом, оказавшись в состоянии E_0 наша система будет находиться в нем всегда. Это означает, что при таких низких температурах внутренняя энергия системы не может быть изменена. В частности, теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (dQ/dT)_V = (dE/dT)_V$ будет тождественно равна нулю $C_V = 0$. Поскольку энтропия равна логарифму числа состояний для квазизамкнутых систем, а система находится в единственном основном состоянии, то $\lim_{\Theta \rightarrow 0} \sigma = \ln \Gamma(E_0) = \ln 1 = 0$ и энтропия равна нулю.

Вывод первый: при достижении настолько низких температур, таких что $\Theta \ll E_1 - E_0$, термодинамические характеристики перестают зависеть от температуры.

Вывод второй: поскольку охлаждение систем возможно благодаря зависимости характеристик системы от температуры, то настанет момент, когда температуру мы дальше не сможем понизить. **Абсолютный ноль температуры не достигим.** Это утверждение составляет содержание теоремы Нернста, которую иногда называют третьим началом термодинамики.

Термодинамические потенциалы

Понятие термодинамических потенциалов возникло в феноменологической термодинамике. Запишем первое начало термодинамики: $dE = dW + dQ$. При квазиравновесном процессе это равенство имеет вид: $dE = dW + TdS = -pdV + TdS$ и выполняется всегда. Найдем работу, совершаемую над системой при изотермическом процессе ($T = const$):

$$dW = dE - TdS = d(E - TS) = dF. \quad F = E - TS.$$

При изотермическом процессе механическая работа может быть выражена в виде дифференциала от некоторой функции состояния F , то есть функции, которая зависит от термодинамических характеристик системы и носит название **свободная энергия**:

$$dF = dE - TdS - SdT.$$

Подставив $dE = -PdV + TdS$, получим $dF = -PdV - SdT$. Рассматривая свободную энергию как функцию объема и температуры $F(V, T)$, получим, что

$$p = -(\partial F / \partial V)_T, \quad S = -(\partial F / \partial T)_V.$$

Эти два соотношения явились поводом, чтобы назвать функцию F термодинамическим потенциалом. Условием того, что dF является полным дифференциалом, является следующее соотношение: $(\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$ (подобные уравнения называют соотношениями Максвелла).

Найдем теперь количество теплоты, которое передается системе при изобарном процессе:

$$dQ = dE - dW = dE + PdV = d(E + PV) = dH,$$

где $H = E + PV$ - некая новая функция, которую называют **энтальпия** (тепловая функция). При изобарическом процессе количество переданной теплоты может быть выражено как дифференциал энтальпии $dH = dE + PdV + VdP$. Подставив $dE = -PdV + TdS$, получим $dH = VdP + TdS$. Рассматривая энтальпию $H = H(P, S)$ как функцию двух переменных, получим

$$V = (\partial H / \partial P)_S, \quad T = (\partial H / \partial S)_P.$$

Условие, что dH будет полным дифференциалом $(\partial V / \partial S)_P = (\partial T / \partial P)_S$.

Можно еще найти некоторую функцию от переменных P, T , которая также может быть термодинамическим потенциалом. Для этого запишем свободную энергию в виде

$$dF = -PdV - SdT = -d(PV) + VdP - SdT.$$

Если ввести функцию $\Phi = F + PV$, то легко видеть, что $d(F + PV) = d\Phi = VdP - SdT$. Функцию $\Phi = \Phi(P, T)$ называют «свободная энергия Гельмгольца», которая удовлетворяет соотношениям

$$V = (\partial \Phi / \partial P)_T, \quad S = -(\partial \Phi / \partial T)_P,$$

и условию полного дифференциала $(\partial V / \partial T)_P = -(\partial S / \partial P)_T$. Экспериментально измеряя механическую работу, произведенную над системой, или переданную ей теплоту можно определять термодинамические потенциалы и характеристики систем, которые невозможно непосредственно измерить.

Основные термодинамические соотношения

Термодинамический потенциал	Обозначение	Основные переменные	Полный дифференциал	Производные	
Энергия	E	(V, S)	$dE = -PdV + TdS$	$P = -(\partial E / \partial V)_S$	$T = (\partial E / \partial S)_V$
				$-(\partial P / \partial S)_V = (\partial T / \partial V)_S$	
Энтальпия	$H = E + PV$	(S, P)	$dH = TdS + VdP$	$T = (\partial H / \partial S)_P$	$V = (\partial H / \partial P)_S$
				$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$	
Свободная энергия	$F = E - TS$	(T, V)	$dF = -SdT + PdV$	$S = -(\partial F / \partial T)_V$	$P = -(\partial F / \partial V)_T$
				$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$	
Потенциал Гиббса	$\Phi = F + PV = H - TS = E - TS + PV$	(T, P)	$d\Phi = -SdT + VdP$	$S = -(\partial \Phi / \partial T)_P$	$V = (\partial \Phi / \partial P)_T$
				$-(\partial S / \partial P)_T = (\partial V / \partial T)_P$	
Уравнения Гиббса-Гельмгольца	$E = F - T(\partial F / \partial T)_V$			$H = \Phi - T(\partial \Phi / \partial T)_P$	

Правила преобразования термодинамических величин

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z = -(\partial z / \partial y)_x$$

$$(\partial t / \partial y)_z = (\partial t / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z + (\partial t / \partial y)_x$$

Тепловые машины

Прикладной задачей термодинамики является получение полезной работы при изменении внутренней энергии статистической системы. Такие устройства называют тепловыми машинами. Тепловые машины бывают двух типов: с замкнутым циклом, с незамкнутым циклом. Внутренняя энергия напрямую в работу перейти не может. Убедимся в том, что это так. Запишем первое начало термодинамики: $dE = dW + dQ$, где dW - работа, совершаемая над системой, а dQ - количество теплоты, переданное системе. $-dW$ - это работа, которую совершает система. Рассмотрим замкнутый тепловой цикл (рис.21).



Рис. 21

$\oint dE = 0$. $\oint (dW + dQ) = 0, \Rightarrow Q = -W$. При обратимом замкнутом процессе работу система совершает только в том случае, если к ней подводится тепло. Если система теплоизолирована, то $dQ = 0$. Внутреннюю энергию невозможно превратить в полезную

работу, не подводя к системе тепло.

Максимальная работа тепловых машин

Если над системой совершается цикл обратимый или необратимый, то мы можем записать, изменение внутренней энергии dE для этих двух случаев:

- Для обратимого, квазиравновесного процесса: $dE = dW + TdS$, где dW - работа, которая совершается над системой при обратимом процессе.
- Для необратимого, квазиравновесного процесса: $dE = dW' + TdS$. Причем в соответствии с основным термодинамическим неравенством: $TdS > dQ$ - неравенство Клаузиуса.

Пусть над системой совершается замкнутый цикл, тогда:

- Для обратимого процесса: $\oint dE = \oint (dW + TdS) = W + \oint TdS = 0$.
- Для необратимого процесса: $\oint dE = \oint (dW' + dQ) = W' + \oint dQ = 0$.

В каком случае система совершит большую работу? Заметим, что $(-W) = \oint TdS$ - работа, совершаемая системой при обратимом процессе, а $(-W') = \oint dQ$ - работа, совершаемая системой при необратимом процессе. В силу основного термодинамического неравенства $(-W) - (-W') = \oint (TdS - dQ) > 0$. Работа при обратимых процессах будет всегда больше работы, совершаемой при необратимых процессах. Таким образом, максимальная работа, которую может совершить система при замкнутом цикле будет получена только при квазиравновесном обратимом процессе.

Коэффициент полезного действия тепловых машин

Рассмотрим замкнутый цикл Карно (см. рис.22). В процессе такого цикла рабочее тело будет совершать механическую работу $(-dW) = dQ$.

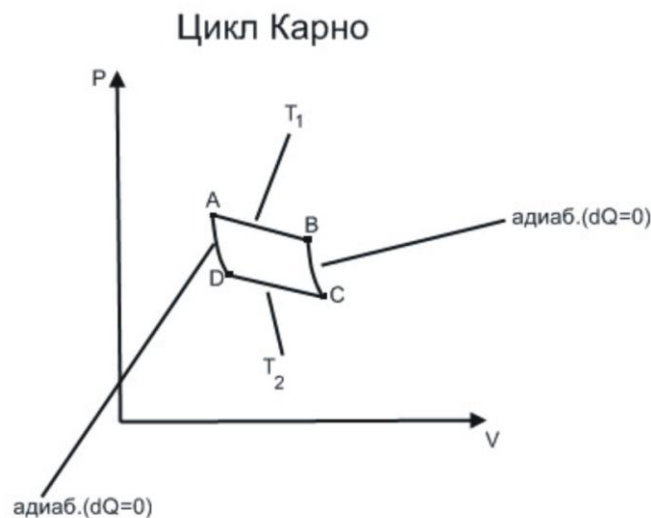


Рис. 22

Определим количество переданной рабочему телу теплоты на каждом из участков цикла. На изотермическом участке $AB: dQ_{AB} = T_1 dS_{AB}$ - количество переданной теплоты. На адиабатическом участке $BC: dQ_{BC} = 0, dS_{BC} = 0$. На изотермическом участке $CD: dQ_{CD} = T_2 dS_{CD}$. На адиабатическом участке $DA: dQ_{DA} = 0, dS_{DA} = 0$. Работа, которую совершает система, равна $(-dW) = dQ$, или

$$-dW = dQ = dQ_{AB} + dQ_{BC} + dQ_{CD} + dQ_{DA}$$

Поскольку $dQ_{BC} \rightarrow 0, dQ_{DA} \rightarrow 0$, то

$$-dW = T_1 dS_{AB} + T_2 dS_{CD}$$

Полное изменение энтропии на замкнутом обратимом цикле равно нулю, т.е. $dS = dS_{AB} + dS_{BC} + dS_{CD} + dS_{DA} = 0$. Поскольку на адиабатических участках $dS_{BC} \rightarrow 0, dS_{DA} \rightarrow 0$, то $dS_{CD} = -dS_{AB}$. Следовательно

$$-dW = T_1 dS_{AB} - T_2 dS_{AB} = dS_{AB} (T_1 - T_2) = \frac{dQ_{AB}}{T_1} (T_1 - T_2).$$

Отношение полезной работы к переданной нагревателю теплоте $-dW/dQ_{AB} = (T_1 - T_2)/T_1$. Таким образом, коэффициент полезного действия: $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$ определяет максимальную работу, которую может совершить рабочее тело, над которым совершается обратимый циклический квазиравновесный процесс.

Процесс Джоуля – Томсона

Рассмотрим теплоизолированное устройство, состоящее из цилиндрической трубы и два поршня (см.рис.23).

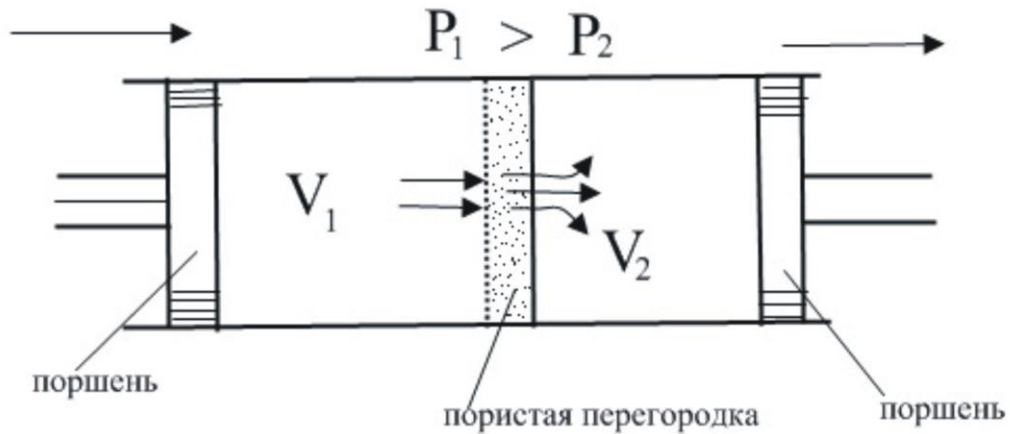


Рис. 23

Газ адиабатическим образом (т.е. без теплообмена с окружением $dQ=0$) перегоняется из первой камеры во вторую, проходя через полупроницаемую перегородку (рис. 24). В камерах поддерживается постоянное давление $P_1 > P_2$. Каков будет тепловой эффект при таком процессе, будет ли газ нагреваться или охлаждаться. Иначе, какой знак будет иметь величина dT/dP -? Процесс с газом на изображенной на картинке установке называется процессом Джоуля-Томсона, который используется для получения сжиженных газов.

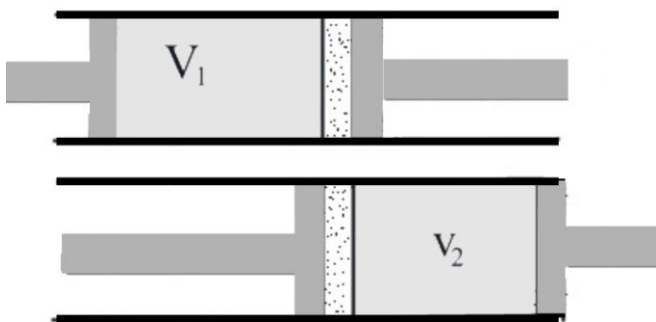


Рис. 24

Запишем основное термодинамическое равенство: $dE = -PdV + dQ$. Так как $dQ=0$, то $dE = -PdV$. Пусть E_1 и E_2 - внутренняя энергия в начальном и конечном положении. Тогда

$$E_2 - E_1 = -\int_{V_1}^0 P_1 dV - \int_0^{V_2} P_2 dV. \quad E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2, \Rightarrow E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2$$

По определению энтальпия $H = E + PV$, следовательно, процесс Джоуля-Томсона происходит при постоянной энтальпии. Энтальпия $H = H(P, T)$ - функция двух переменных. Рассматривая энтальпию как функцию P, T , мы можем написать, что

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = 0.$$

Учтем, что $(\partial H / \partial T)_P = (\partial Q / \partial T)_P = C_p$ - теплоемкость при постоянном давлении, и $(\partial H / \partial P)_T = V - T(\partial V / \partial T)_P$. Тогда тепловой эффект процесса Джоуля-Томсона равен:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{-(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} = \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_p}.$$

Если известно уравнение состояния, $V = f(P, T)$, то формула для dT/dP даст ответ на вопрос о знаке теплового эффекта процесса Джоуля-Томсона. Если $dT/dP > 0$ то температура будет уменьшаться, так как $P_1 > P_2$, а если $dT/dP < 0$ то температура будет увеличиваться.

Упражнение 1: Доказать тождество $(\partial H / \partial P)_T = V - T(\partial V / \partial T)_P$.

Упражнение 2. Показать, что в частном случае идеального газа тепловой эффект процесса Джоуля-Томпсона равен нулю.

Системы с переменным числом частиц

Рассмотрим систему А, находящуюся в термостате и обменивающуюся с ним энергией и частицами (рис. 25). Большое каноническое распределение имеет вид:

$$w(E_i, n) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta} \right] \Gamma(E_i, n),$$

где $-\mu/\Theta = \partial\sigma/\partial N$, $1/\Theta = \partial\sigma/\partial E$.

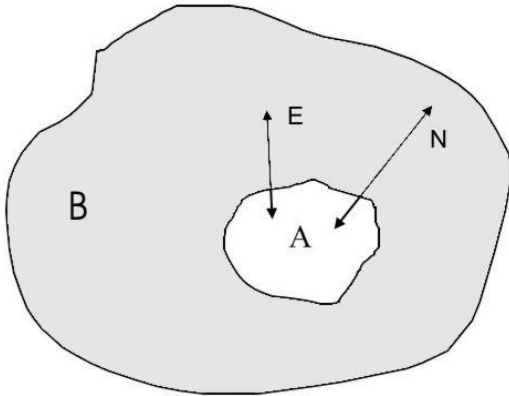


Рис. 25

Запишем основное термодинамическое равенство:

$$dE = dW + dQ. \quad dE = -PdV + \Theta d\sigma.$$

Найдем, как будет выглядеть основное термодинамическое равенство для систем с переменным числом частиц. Можно предположить, что основное термодинамическое равенство будет

иметь вид: $dE = dW + dQ + ?$. На месте знака вопроса должно появиться третье слагаемое, связанное с изменением числа частиц.

Заметим, что величины E, V, σ – аддитивные. Это означает, что основное термодинамическое равенство будет справедливо для удельных характеристик системы, т.е. для удельных энергии, объема и энтропии. Если в системе N частиц, то можно написать основное термодинамическое равенство для удельных характеристик:

$d\left(\frac{E}{N}\right) = -Pd\left(\frac{V}{N}\right) + \Theta d\left(\frac{\sigma}{N}\right)$ – это соотношение справедливо для

любого числа N , следовательно, оно справедливо и для систем с переменным числом частиц. Вычислим дифференциалы:

$$d\left(\frac{E}{N}\right) = \frac{1}{N}dE - E\frac{dN}{N^2}, \quad d\left(\frac{V}{N}\right) = \frac{1}{N}dV - V\frac{dN}{N^2}, \quad d\left(\frac{\sigma}{N}\right) = \frac{1}{N}d\sigma - \sigma\frac{dN}{N^2},$$

$$\frac{1}{N}dE = E \frac{dN}{N^2} - \frac{1}{N}PdV + PV \frac{dN}{N^2} + \frac{1}{N}\Theta d\sigma - \sigma \Theta \frac{dN}{N^2}.$$

Умножим левую и правую часть последнего выражения на N

$$dE = -PdV + \Theta d\sigma + \frac{E + PV - \sigma \Theta}{N} dN \quad \text{или} \quad dE = -PdV + \Theta d\sigma + \frac{\Phi}{N} dN$$

где $\Phi = E + PV - TS$ - термодинамический потенциал Гиббса, $\Theta \sigma = TS$; $\Theta = kT$, $\sigma = S/k$.

Обозначим $\Phi/N = \mu$ - удельный потенциал Гиббса (иное название - химический потенциал системы). Тогда, основное термодинамическое равенство для систем с переменным числом частиц примет вид:

$$dE = -PdV + \Theta d\sigma + \mu dN,$$

где $\mu = (\partial E / \partial N)_{V, \sigma}$ - изменение внутренней энергии нашей системы, когда число частиц изменяется на единицу. Химический потенциал - величина не аддитивная (т.е. не экстенсивная, а интенсивная, как, например, давление или температура).

Условие термодинамического равновесия. Фазовые равновесия

Пусть системы А и В находятся в различных равновесных состояниях, но имеют четкую границу раздела (например, вода и пар находятся в состоянии равновесия, рис. 26). Такая фазовая смесь называется гетерогенной (при отсутствии четкой границы смесь называют гомогенной). Система А характеризуется значениями температуры, давления и химического потенциала, соответственно T_1, P_1, μ_1 . Система В характеризуется, аналогично, величинами T_2, P_2, μ_2 .

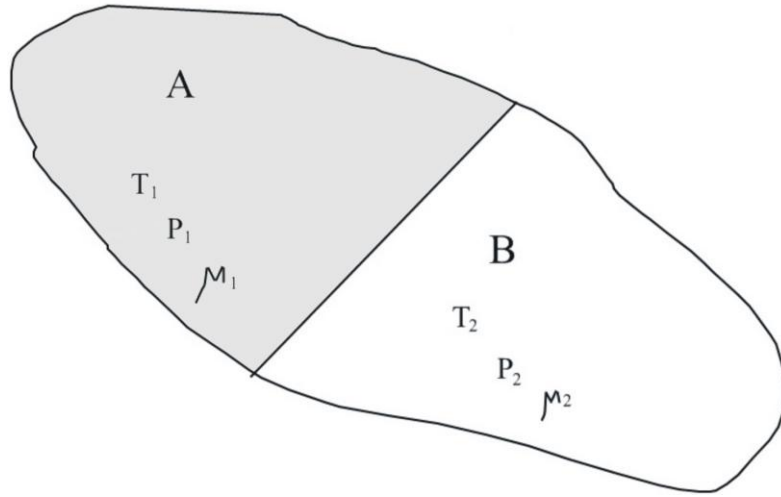


Рис. 26

Вопрос. При каких условиях эти две фазы будут находиться в термодинамическом равновесии?

Ответ: Если выполнены соотношения $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$, $\mu_1 = \mu_2$.

Доказательство. Будем считать, что совокупная система А+В является замкнутой. Тогда для аддитивных величин выполняется: $E = E_1 + E_2 = const$.
 $S = S_1 + S_2 = const$. $V = V_1 + V_2 = const$. $N = N_1 + N_2 = const$.

$$1) \frac{\partial S}{\partial E_1} = 0. \quad \frac{\partial(S_1 + S_2)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1}.$$

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = \frac{\partial(E - E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial E}{\partial E_1} - 1 = -1, \text{ так как } \frac{\partial E}{\partial E_1} \rightarrow 0.$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}; \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0. \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}; T_1 = T_2.$$

$$2) \frac{\partial V}{\partial E_1} = 0. \quad \frac{\partial V}{\partial E_1} = \frac{\partial V_1}{\partial E_1} + \frac{\partial V_2}{\partial E_1} = \frac{\partial V_1}{\partial E_1} + \frac{\partial V_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1}. \quad \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1.$$

$$\frac{\partial V_1}{\partial E_1} = \frac{\partial V_2}{\partial E_2} \cdot \frac{1}{P_1} = \frac{1}{P_2}, \Rightarrow P_1 = P_2.$$

$$3) \frac{\partial(N_1 + N_2)}{\partial E_1} = \frac{\partial N_1}{\partial E_1} + \frac{\partial N_2}{\partial E_1} = \frac{\partial N_1}{\partial E_1} + \frac{\partial N_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1}.$$

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1 \cdot \frac{\partial N_1}{\partial E_1} = \frac{\partial N_2}{\partial E_2} \cdot \frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{\mu_2}, \Rightarrow \mu_1 = \mu_2.$$

Если химический потенциал рассматривать как функцию термодинамических переменных P, T , то условие фазового равновесия: $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ в неявном виде задает некоторую функцию зависимости давления от температуры, которая называется кривой фазового равновесия.

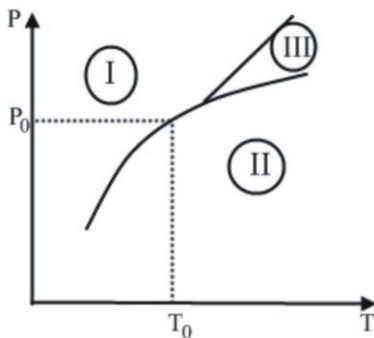


Рис. 27

На рисунке 27 изображен некоторый пример кривой фазового равновесия.

Если при фиксированном давлении P_0 начинаем изменять T , то при $T = T_0$ происходит фазовый переход. Для воды три фазы - вода, лед, пар могут находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Химический потенциал идеального газа

Упражнение: найти химический потенциал μ как функцию P и T , $\mu(P, T)$ если уравнение состояния имеет вид $PV = RT$, где R – удельная газовая постоянная.

Решение: по определению:

$$\mu = \frac{\Phi}{N} = \frac{E + PV - TS}{N}.$$

Из основного термодинамического равенства следует:

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}. \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT, \Rightarrow dE = C_V dT. \quad dS = \frac{1}{T} C_V dT + R \frac{dV}{V}.$$

$$S = S_0 + C_V \ln T + R \ln V, \text{ где } S_0 \text{ – константа интегрирования. } E = E_0 + C_V T.$$

Подставим S и E в μ и получим химический потенциал:

$$\mu = \frac{1}{N} \left\{ E_0 + C_V T + RT - TS_0 - C_V T \ln T - RT \ln \frac{RT}{P} \right\}.$$

Таким образом, химический потенциал идеального газа равен

$$\mu = \mu_0(T) + \frac{1}{N} RT \ln P,$$

где $\mu_0(T)$ - так называемое стандартное значение удельного термодинамического потенциала. Его физический смысл следующий - это значение химического потенциала идеального газа при единичном давлении.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

При анализе равновесия фаз практическую пользу от соотношения $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$ практически получить невозможно, так как надо знать эту функциональную зависимость. Тем не менее, можно вывести полезные универсальные дифференциальные соотношения, которые не зависят от функциональной зависимости μ от давления и температуры. Эти дифференциальные соотношения называются уравнениями Клаузиуса – Клапейрона.

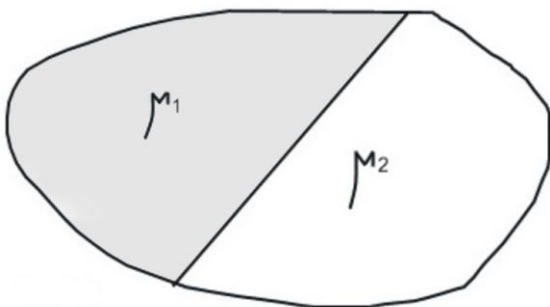


Рис. 28

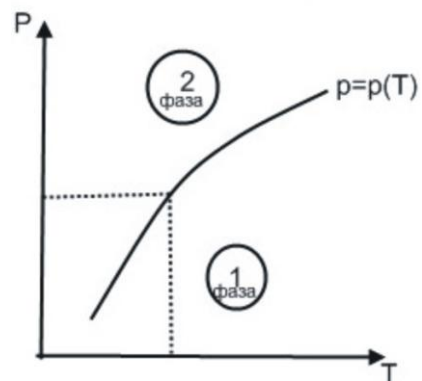


Рис. 29

Как уже указывалось уравнение $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$ в неявном виде задает кривую фазового равновесия, т.е. зависимость $P(T)$. Зависимость $P(T)$ изображена на рис. 29. Запишем условие фазового равновесия в виде $d\mu_1(P,T) = d\mu_2(P,T)$.

$$d\mu_1(P,T) = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P dT, \quad d\mu_2(P,T) = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P dT.$$

По определению $\mu = \Phi / N$ - удельный потенциал Гиббса. Поэтому

$$d\Phi = VdP - SdT \quad \text{или} \quad d(\Phi / N) = (V / N)dP - (S / N)dT.$$

Следовательно $d\mu = V'dP - S'dT$, где V' - объем, приходящийся на одну частицу (удельный объем), S' - удельная энтропия. $S' = -(\partial\mu / \partial T)_P$, $V' = (\partial\mu / \partial P)_T$.

Таким образом, условие фазового равновесия примет вид

$$V_1'dP - S_1'dT = V_2'dP - S_2'dT \quad \text{или} \quad (S_2' - S_1')dT = (V_2' - V_1')dP.$$

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

Величина dP/dT - характеризует наклон кривой фазового равновесия. Это и есть искомое уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

Пример. Рассмотрим фазовый переход жидкость-пар. Характеристики жидкости обозначим цифрой «1», а пара - цифрой «2». Очевидно, что удельный объем $V_2' > V_1'$. Найдём $S_2' - S_1'$. Поскольку $dQ = TdS$, то для удельных характеристик имеем:

$$\Delta q' = q'_2 - q'_1 = T(S'_2 - S'_1), \Rightarrow S'_2 - S'_1 = \frac{q'_2 - q'_1}{T} = \frac{\Delta q'}{T},$$

где $\Delta q' = \lambda$ - удельная теплота парообразования. Следовательно, в соответствие с уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V'_2 - V'_1)}.$$

Таким образом, на фазовом переходе жидкость \rightarrow пар выполняется неравенство $dP/dT > 0$, из которого, в частности, следует, что увеличение давления ведет к увеличению температуры фазового перехода, т.е. температуры кипения.

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

В квантовых системах есть особенности, отсутствующие в классических системах, а именно: дискретность энергетических спектров, тождественность частиц, наличие спина у частиц. Наличие спина приводит к существенному изменению статистических свойств квантовых систем. В частности, для системы частиц с полуцелым спином волновая функция антисимметрична. Это приводит к тому, что две частицы с полуцелым спином не могут находиться в одном и том же состоянии (принцип Паули). Для частиц с целым спином запрета Паули нет. Поэтому статистическое описание частиц с целым и полуцелым спином оказывается разным.

Среднее число частиц в состоянии. Статистика Бозе и Ферми

Рассмотрим систему с переменным числом частиц. Распределение Гиббса для общей системы с переменным числом частиц имеет вид:

$$w(E_i, n) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right] \Gamma(E_i, n).$$

Запишем статистическую сумму:

$$Z = \sum_{i,n} \exp\left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right] \Gamma(E_i, n).$$

Найдем среднее число частиц $\langle n \rangle$ в системе $\langle n \rangle = \sum_{i,n} n w(E_i, n)$, или

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i,n} n \exp\left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right] \Gamma(E_i, n).$$

Заметим, что

$$\frac{\partial Z}{\partial \mu} = \frac{1}{\Theta} \sum_{i,n} n \exp\left[-\frac{E_i}{\Theta} + \frac{\mu n}{\Theta}\right] \Gamma(E_i, n)$$

Учитывая это в формуле для $\langle n \rangle$ получим, что:

$$\langle n \rangle = \Theta \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \Theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z.$$

Рассмотрим отдельный энергетический уровень ε_k , на котором находится n_k частиц, как отдельную подсистему А (см. рис.30).

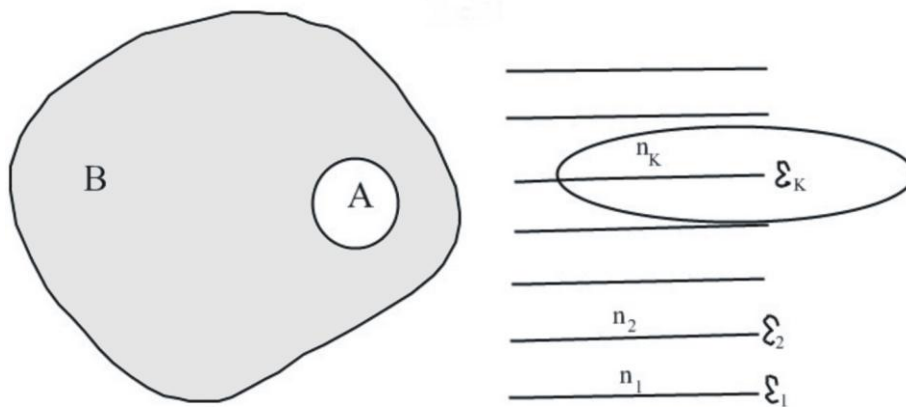


Рис. 30

Роль термостата В для нее будут играть все остальные состояния. Число частиц в этом состоянии может изменяться. Тогда в общей формуле энергию состояния заменим на: $E_i = n_k \varepsilon_k$. Тогда среднее число частиц в этом состоянии

$$\langle n \rangle = \Theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left\{ \sum_{n_k} \exp \left[\frac{n_k \varepsilon_k}{\Theta} + \frac{\mu n_k}{\Theta} \right] \Gamma(\varepsilon_k, n_k) \right\}.$$

Записываем статистическую сумму для подсистемы n_k, ε_k , учитывая, что $\Gamma(\varepsilon_k, n_k) = 1$ и получаем среднее число частиц в одном состоянии $\langle n \rangle$

$$\langle n \rangle = \Theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left\{ \sum_{n_k} \exp \left[\frac{(\mu - \varepsilon_k) n_k}{\Theta} \right] \right\} = \Theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left\{ \sum_{n_k} \exp \left[\frac{(\mu - \varepsilon_k)}{\Theta} \right]^{n_k} \right\}.$$

В соответствии с принципами квантовой теории если у нас система частиц с целым спином, то n_k может пробегать любое значение нуля до бесконечности. Если спин частиц системы полуцелый, то в силу принципа Паули число частиц в одном состоянии может иметь только два значения: $n_k = 0, 1$. В первом и втором случаях достаточно просто провести суммирование в приведенной выше формуле. Первый случай описывает распределение Бозе-Эйнштейна (бозоны- частицы с целым спином):

$$\langle n \rangle = \left[e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\Theta}} - 1 \right]^{-1}.$$

Второй случай описывает распределение Ферми (фермионы- частицы с полуцелым спином):

$$\langle n \rangle = \left[e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\Theta}} + 1 \right]^{-1}.$$

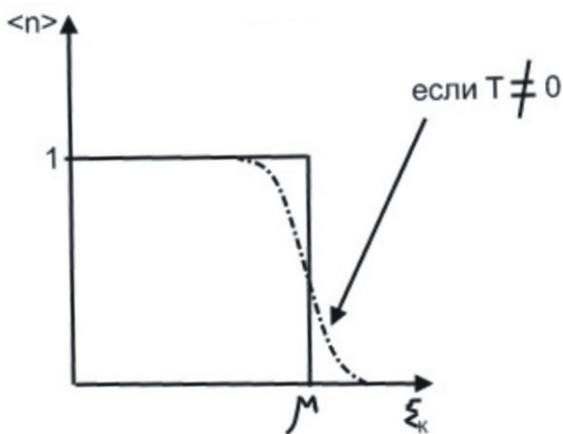


Рис. 31

Если внимательно посмотреть на формулу для среднего числа бозонов в состоянии k , то легко увидеть, что ряд будет сходиться (ряд геометрической прогрессии) только при условии $\mu < 0$. Таким образом, химический потенциал системы бозонов всегда отрицательный. Для систем фермионов такого ограничения нет. Физический смысл химического

потенциала легко понять, рассмотрев поведение распределения Ферми при $\Theta \rightarrow 0$. А именно при $\Theta \rightarrow 0$ получаем следующее: среднее число частиц при $\varepsilon_k < \mu$ равно единице ($\langle n \rangle = 1$), а при $\varepsilon_k > \mu$ среднее число частиц равно нулю ($\langle n \rangle = 0$). Таким образом, значение химического потенциала μ отделяет заполненные состояния от незаполненных и называется энергией Ферми (рис. 31).

Если выполнено условие $\exp[(\varepsilon_k - \mu)/\Theta] \gg 1$, то среднее число частиц описывается классическим распределением $\langle n \rangle = \exp[-(\varepsilon_k - \mu)/\Theta]$.

Рассмотрим условия, когда газ можно описать классическим распределением. Приведенное выше условие квазиклассичности можно записать в виде $\exp(\mu/\Theta) \ll 1$. С другой стороны для идеального газа

$$\exp(\mu/\Theta) = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m\Theta)^{3/2}}.$$

Таким образом, условие классического описания газа имеет вид $\frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m\Theta)^{3/2}} \ll 1$

и выполняется в следующих случаях: если плотность газа мала, если масса частиц велика и если температура газа велика. В частности, для электронного газа в металле при температуре $T = 1000$ К условие классичности не выполняется.

Упражнение: Доказать соотношение $\exp(\mu/\Theta) = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m\Theta)^{3/2}}$ для классического идеального газа.

Свойства Ферми-газа

Распределение Ферми: $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/\Theta} + 1}$. ε_F - максимальная энергия (энергия Ферми), ниже которой расположены все заполненные энергетические состояния (рис.32, 33). Для вырожденного Ферми-газа: $\varepsilon_F = \mu$. Найдем значение энергии Ферми для вырожденного фермионного газа. Для этого подсчитаем число состояний фермионов, находящихся в объеме V Число состояний: $d\Gamma = 4\pi V p^2 dp / h^3$. Число частиц в системе будет равно числу заполненных состояний, умноженных на два (две ориентации спина). Полное число частиц в нашей системе:

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{\sqrt{2m\varepsilon_F}} p^2 dp,$$

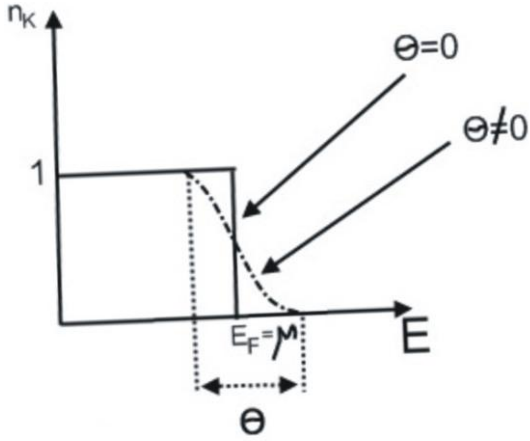


Рис. 32

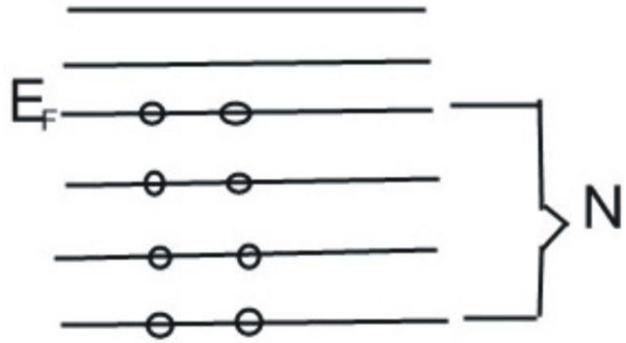


Рис. 33

где $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ – импульс Ферми. Полученное уравнение можно разрешить относительно энергии Ферми: $\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$, где ε_F – энергия Ферми для вырожденного фермионного газа. **Важно:** энергия Ферми вырожденного фермионного газа зависит от плотности фермионов N/V и не зависит от числа частиц в системе.

Свойства Бозе-газа

Распределение Бозе-Эйнштейна: $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/\Theta} - 1}$ (рис. 34). Для бозонов химический потенциал всегда $\mu < 0$! Найдем число бозонов с энергией в интервале энергий $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$:

$$dn = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\Theta}} - 1} \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} = \frac{4\pi V m^{3/2} \sqrt{2}}{h^3} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\Theta}} - 1}.$$

Полное число частиц в системе бозонов:

$$N = \frac{4\pi\sqrt{2}Vm^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\Theta}} - 1} = const .$$

Для того чтобы число частиц было постоянным и не зависело от температуры химический потенциал должен зависеть от температуры: $\mu = \mu(\Theta)$. А именно, химический потенциал бозонов должен увеличиваться с уменьшением температуры Θ . При некоторой температуре $\Theta = \Theta_0$, химический потенциал достигает максимального значения $\mu = 0$ (рис. 35).

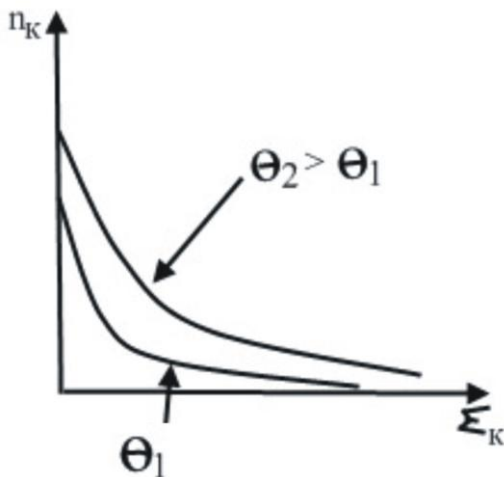


Рис. 34

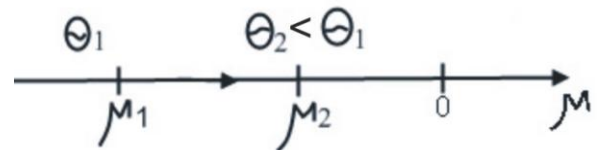


Рис. 35

Дальнейшее понижение температуры не изменяет химического потенциала (поскольку он не может быть больше нуля), и число частиц начинает зависеть от температуры, что является парадоксальным и, казалось бы, не может быть! Это явление называется Бозе-конденсацией. При температуре $\Theta < \Theta_0$, часть бозонов начинает занимать состояния с энергией, равной нулю. Это конденсация Бозе-газа в пространстве состояний.

Фотонный газ

У фотонов имеется две поперечных поляризации. Поэтому число фотонов в интервале импульсов $p, p+dp$ равно:

$$dn = 2 \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\Theta}} - 1}.$$

Для равновесного фотонного газа $\mu=0$. $p = \varepsilon/c$, $\varepsilon = h\nu$.

$$dn = \frac{8\pi V \varepsilon^2 d\varepsilon}{h^3 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}} - 1}.$$

Последняя формула представляет собой известное распределение Планка:

$$dn \sim \frac{\nu^2 d\nu}{\exp(h\nu/\Theta) - 1}.$$

Энергия фотонного газа

$$E = \int_{(\varepsilon \rightarrow (0, \infty))} \varepsilon dn_\varepsilon$$

Этот интеграл легко вычисляется $E = \sigma\Theta^4$ и представляет собой известный закон - энергия равновесного фотонного газа (излучение абсолютно черного тела) пропорциональна четвертой степени температуры Θ^4 (в последней формуле σ - постоянная Стефана-Больцмана).

ФЛУКТУАЦИИ

Флуктуациями называют малые отклонения термодинамических характеристик от их равновесного значения, обусловленные статистическим характером поведения частиц.

Флуктуации в равновесной статистической термодинамике

Макроскопические свойства стационарных систем описываются средними значениями. Именно эти средние значения являются наиболее вероятными в состоянии статистического равновесия. Иными словами, состояние равновесия – наиболее вероятная реализация всех возможных состояний. Это означает, что возможно отклонение от наиболее вероятных реализаций. Такие отклонения называются флуктуациями. Задача – найти распределение вероятности таких отклонений. Эйнштейн внес большой вклад в решение этой задачи.

Всякую физическую систему всегда можно рассматривать как часть некой, пусть даже очень большой, замкнутой системы. Именно замкнутая система обладает одним замечательным свойством. Известно, что вследствие взаимодействия частиц, замкнутая система проходит все свои микросостояния одинаково часто, т.е. находится в каждом из этих состояний одинаково долго. Значения параметров системы (физических величин), отвечающие этим микросостояниям, могут совпадать, но могут и отличаться между собой. Общим между ними является то, что энергия замкнутой системы во всех микросостояниях одинакова.

Равновесному состоянию отвечает подавляюще большое количество таких микросостояний, в которых значения параметров совпадают. Поэтому в равновесном состоянии система находится подавляюще долго.

Отсюда так же понятно, что, по мере “гуляния” замкнутой системы по всем своим микросостояниям, ее параметры и параметры ее частей – подсистем

должны меняться (флуктуировать), поскольку часть этих микросостояний не отвечает равновесному состоянию. И чем дальше система находится от своего равновесия, тем меньшее число микросостояний отвечает значениям ее параметров и тем реже будет в них находиться система.

Пусть x – некоторая макроскопическая величина, которая характеризует нашу систему. Это может быть T, P, V . В некотором общем виде это будет $x(T, P, V)$. Определим x как отклонение от среднего значения $x \rightarrow \tilde{x} - \langle \tilde{x} \rangle$. Это означает, что $\langle x \rangle = 0$.

Для замкнутой системы справедливо микроканоническое распределение:

$$w_i \sim \Gamma_i, \quad \ln \Gamma_i \sim \sigma_i, \quad w(E)dE = \text{Const} \cdot e^{\sigma(E)} dE,$$

где $\sigma(E)$ – энтропия. Если x – значение любой физической величины, а не только энергии системы, то

$$w(x)dx = \text{Const} \cdot e^{\sigma(x)} dx.$$

В состоянии равновесия наиболее вероятное – среднее значение. Отклонения от равновесного значения малы, поэтому мы можем разложить $\sigma(x)$ в ряд Тейлора вблизи нуля:

$$\sigma(x) = \sigma(0) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots$$

В состоянии равновесия энтропия достигает своего максимального значения. Это означает что

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \right)_{x=0} < 0.$$

Следовательно, для $w(x)$ получим распределение Гаусса:

$$w(x)dx = \text{Const} \cdot \exp(-\alpha x^2 / 2) dx.$$

Константа находится из условия нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} w(x)dx = 1$. В результате получаем нормированное распределение Гаусса:

$$w(x)dx = (\alpha / 2\pi)^{1/2} \exp(-\alpha x^2 / 2) dx.$$

Распределение вероятности отклонения термодинамической величины от равновесного состояния имеет гауссовый характер и это является следствием микроканонического распределения и справедливо для квазизамкнутых систем (см. рис.36). Определив среднеквадратичное отклонение как

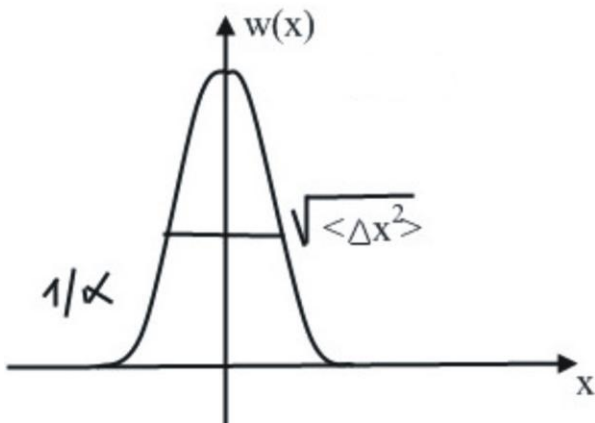


Рис. 36

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} w(x)x^2 dx = \alpha^{-1},$$

можно записать распределение Гаусса в ином виде:

$$w(x)dx = (2\pi \langle \Delta x^2 \rangle)^{-1/2} e^{-\frac{x^2}{2\langle \Delta x^2 \rangle}} dx.$$

Флуктуации термодинамических величин в незамкнутых системах

Пусть система А, находится в термостате В (см. рис.37). Рассмотрим некоторые параметры системы А. В результате взаимодействия системы А с

термостатом В параметр x изменяется. Будем предполагать, что эти изменения происходят медленно (система успевает вернуться в состояние равновесия в каждый момент протекания процесса). Иногда говорят в таком случае, что флуктуация происходит квазистатически.

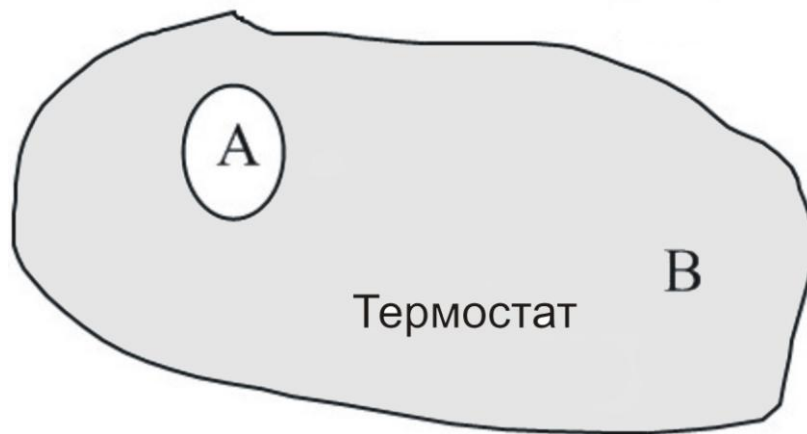


Рис. 37

Изменение величины x повлечет за собой изменение термодинамических параметров системы, в частности изменится энергия системы. Это следует из основного термодинамического равенства $dE = dW + dQ$. Введем в рассмотрение некий «внешний источник», который совершает над системой работу, в результате которой ее энергия изменяется. Обозначим работу «внешнего источника» - ΔW . Далее полагаем, что совокупная система A+B замкнута и для этой системы справедливо микроканоническое распределение:

$$w(x)dx = \text{Const} \cdot e^{\Delta\sigma(x)} dx.$$

Изменение энтропии совокупной системы A+B в процессе флуктуации является суммой изменений ее составных частей $\Delta\sigma(x) = \Delta\sigma_A + \Delta\sigma_B$. Изменение энтропии можно найти из термодинамических соотношений. Изменение энергии системы A: $\Delta E_A = -P\Delta V_A + \Delta W + \Theta\Delta\sigma_A$, где $-P\Delta V_A$ - работа термостата над

системой А, а $-P\Delta V_A + \Delta W$ - работа над системой А, в которую включена и работа «внешнего источника». Тогда

$$\Delta\sigma_A = \frac{1}{\Theta} \{ \Delta E_A + P\Delta V_A - \Delta W \}.$$

Для термостата $\Delta\sigma_B = -P\Delta V_B + \Theta\Delta V_B$.

$$\Delta E_B = -P\Delta V_B + \Theta\Delta\sigma_B. \quad \Delta\sigma_B = \frac{1}{\Theta} \{ \Delta E_B + P\Delta V_B \}.$$

$$\Delta\sigma_A + \Delta\sigma_B = \frac{1}{\Theta} \{ \Delta E_A + P\Delta V_A - \Delta W + \Delta E_B + P\Delta V_B \}.$$

Поскольку система $A+B$ является замкнутой, следовательно, $\Delta E_A = -\Delta E_B$, $\Delta V_A = -\Delta V_B$, и, следовательно, $\Delta\sigma_A + \Delta\sigma_B = -\Delta W(x)/\Theta$. В результате мы получаем наиболее общее искомое распределение флуктуирующей термодинамической величины x

$$w(x)dx \approx Const \cdot \exp(-\Delta W(x)/\Theta)dx.$$

Для вычисления распределения флуктуаций конкретной величины необходимо в каждом отдельном случае находить работу $\Delta W(x)$.

Флуктуации объема при постоянной температуре

В дальнейшем, чтобы не загромождать запись не будем писать у величин системы А индекс А. Изменение энергии системы А: $\Delta E = -PdV + \Delta W + \Theta\Delta\sigma$. Найдем работу «внешнего источника»:

$$\Delta W = \Delta E - \Theta\Delta\sigma + P\Delta V, \quad \Theta = const.$$

Изменение свободной энергии при возникновении флуктуации: $\Delta E - \Theta \Delta \sigma = \Delta F$.

$$E - \Theta \sigma = E - TS = F. \Delta W = \Delta F + P \Delta V. \Delta F = F(V + \Delta V) - F(V).$$

Так как ΔV мало, то ΔF можно разложить в ряд Тейлора:

$$\Delta F = F(V) + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}_{-P} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \Delta V^2 - F(V) = -P \Delta V - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2$$

$$\Delta W = \Delta F + P \Delta V = -P \Delta V - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 + P \Delta V = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2$$

$$\Delta W = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2.$$

Таким образом, получим функцию распределения флуктуаций объема при постоянной температуре:

$$w(\Delta V) = Const \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{\Delta V}{\Theta} \right].$$

С увеличением ΔV вероятность должна уменьшаться, то есть необходимо выполнение неравенства $(\partial P / \partial V)_T < 0$. Это необходимое условие устойчивости системы относительно флуктуации объема. Величину $(\partial P / \partial V)_T$ называют как изотермический коэффициент сжимаемости.

Флуктуации температуры при постоянном объеме

Как и в предыдущем случае, изменение энергии системы А:

$$\Delta E = -PdV + \Delta W + \Theta \Delta \sigma.$$

Если $V = \text{const}$, то $-PdV = 0$, следовательно, $\Delta W + \Theta \Delta \sigma = \Delta E$, и

$$\Delta W = \Delta E - \Theta \Delta \sigma = \Delta E - T \Delta S, \quad \Delta E = \Delta E(S + \Delta S) - E(S)$$

Разложим $\Delta E(S + \Delta S)$ в ряд по параметру ΔS :

$$\Delta E = E(S) - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 - E(S), \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$$

$$\Delta W = T \Delta S + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 - T \Delta S, \Rightarrow \Delta W = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Delta S^2.$$

Представим ΔS как $\Delta S = \left(\partial S / \partial T \right)_V \Delta T$, тогда

$$\Delta W = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V^2 \Delta T^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T^2.$$

Поскольку теплоемкость при постоянном объеме: $C_V = T \left(\partial S / \partial T \right)_V$, то

$\Delta W = \frac{1}{2} C_V \frac{\Delta T^2}{T}$. Таким образом, получим функцию распределения флуктуаций температуры при постоянном объеме:

$$w(\Delta T) = \text{Const} \exp \left[-\frac{1}{2} C_V \frac{\Delta T^2}{kT^2} \right], \quad \Theta = kT .$$

Условие устойчивости равновесия относительно флуктуаций температуры
 $C_V > 0$.

ЭЛЕМЕНТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Функция распределения статистической системы $f(p, q)$ от времени явно не зависит в равновесной статистической физике. Следовательно $df/dt = 0$. В неравновесной статистической физике функция распределения $f(p, q, t)$ становится явно зависящей от времени. Возникает вопрос, что из себя представляет уравнение $df/dt = ?$

Принцип локального равновесия

Мостиком между неравновесной и равновесной статистической физикой является принцип локального равновесия. Если в системе существует иерархия времен релаксаций (есть быстрые и медленные процессы), то равновесие может установиться локально в отдельных подсистемах. Например, при изучении теплопроводности вводится понятие локальной температуры (температура - равновесное понятие), хотя система в целом не обладает определенной температурой. Второй пример. Неравновесная плазма, в которой устанавливается электронная и ионная температура, и лишь спустя достаточно большое время устанавливается общая температура. В неравновесной статистической физике не существует универсальных методов и соотношений, аналогичных распределению Гиббса. Каждая конкретная задача требует отдельного рассмотрения.

Медленные процессы

Предположим, что система описывается набором параметров λ . В процессе эволюции система переходит из одного состояния в другое, пока не установится состояние равновесия. $\lambda_1 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow \lambda_3 \rightarrow \lambda_4 \rightarrow \lambda_5$. В большинстве случаев вероятность перехода из λ_2 в λ_3 : $w(\lambda_2, \lambda_3)$ не зависит от того, каким образом

система попала в состояние λ_2 . То есть вероятность перехода зависит от начальной и конечной точек, но не зависит от предыстории системы. Такие процессы называют Марковскими. Рассмотрим некую воображаемую модель. Пусть в наборе параметров $(\lambda_1 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow \lambda_3 \rightarrow \lambda_4 \rightarrow \lambda_5)$ λ_1 - это прошлое, λ_3 - настоящее, а λ_5 - будущее. Будущее зависит от прошлого через настоящее. Итак, наша задача – найти уравнение, которому подчиняется функция распределения. Скорость изменения функции распределения во времени можно представить в виде:

$$\frac{df(\lambda, t)}{dt} = \text{ПРИХОД} - \text{УХОД},$$

где *ПРИХОД* – переход из всех возможных состояний λ' в состояние λ . Если $w(\lambda', \lambda)$ - отнесенная к единице времени вероятность перехода из всех возможных состояний λ' в состояние λ , то

$$\text{ПРИХОД} = \int d\lambda' w(\lambda', \lambda) f(\lambda', t).$$

Аналогично запишем уход из состояния λ во все возможные состояния λ' :

$$\text{УХОД} = \int d\lambda' w(\lambda, \lambda') f(\lambda, t).$$

Таким образом, интегро-дифференциальное уравнение, которое описывает эволюцию функции распределения в случае Марковского процесса, будет иметь вид:

$$\frac{df(\lambda, t)}{dt} = \int d\lambda' [w(\lambda', \lambda) f(\lambda', t) - w(\lambda, \lambda') f(\lambda, t)].$$

Это уравнение называют **уравнение Смолуховского**. Если известны вероятности $w(\lambda', \lambda)$ и $w(\lambda, \lambda')$, то в принципе можно решить это интегро-дифференциальное уравнение. Предположим, что вероятность $w(\lambda', \lambda)$ имеет вид, изображенный на рис. 38, т.е. вероятность перехода максимальна при малых изменениях параметра λ . Такие процессы называют медленными. Уравнение Смолуховского в этом случае можно значительно упростить. Для этого сделаем некоторые изменения в обозначениях, а именно, пусть теперь $w(\lambda', \lambda) \rightarrow w(\lambda + \xi, \xi)$, где $\xi = \Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ (рис. 39) и уравнение примет вид:

$$\frac{df}{dt} = \int d\xi \{w(\lambda + \xi, \xi)f(\lambda + \xi, t) - w(\lambda, \xi)f(\lambda, t)\}.$$

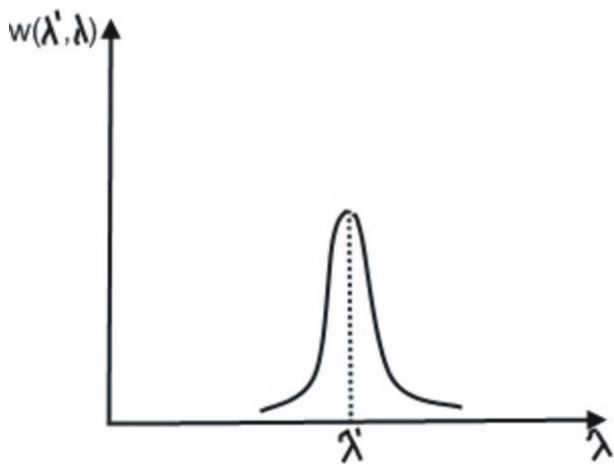


Рис. 38

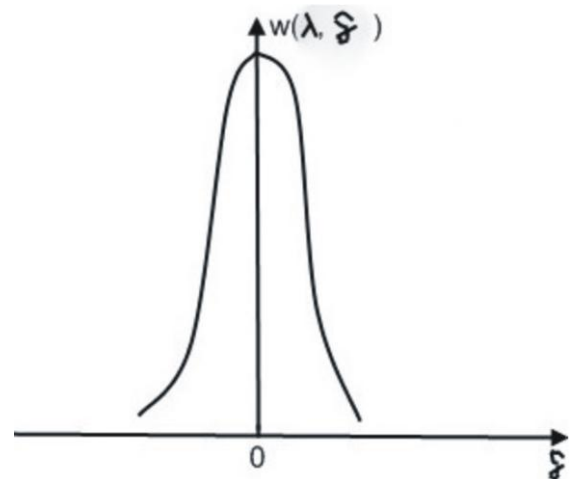


Рис. 39

В силу сделанных предположений параметр ξ мал и можно разложить слагаемое в правой части уравнения $w(\lambda + \xi, \xi)f(\lambda + \xi, t)$ в ряд Тейлора с точностью до второго члена малости:

$$w(\lambda + \xi, \xi)f(\lambda + \xi, t) = w(\lambda, \xi)f(\lambda, t) + \xi \frac{\partial}{\partial \lambda} \{w(\lambda, \xi)f(\lambda, t)\} + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \{w(\lambda, \xi)f(\lambda, t)\}$$

Подставив это разложение в уравнение Смолуховского, получим:

$$\frac{df}{dt} = \int d\xi \left[w(\lambda, \xi) f(\lambda, t) + \xi \frac{\partial}{\partial \lambda} [w(\lambda, \xi) f(\lambda, t)] + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} [w(\lambda, \xi) f(\lambda, t)] - w(\lambda, \xi) f(\lambda, t) \right]$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial}{\partial \lambda} [A(\lambda) f(\lambda, t)] + \frac{\partial}{\partial \lambda} [D(\lambda) f(\lambda, t)],$$

где введены обозначения $A(\lambda)$ - коэффициент динамического трения:

$$A(\lambda) = \int d\xi \xi w(\lambda, \xi),$$

и $D(\lambda)$ - коэффициент диффузии:

$$D(\lambda) = \frac{1}{2} \int d\xi \xi^2 w(\lambda, \xi).$$

Таким образом, если процесс медленный, то мы переходим от интегро-дифференциального уравнения к дифференциальному уравнению. Полученное дифференциальное уравнение называется уравнением Фоккера-Планка. Если $A(\lambda)$ и $D(\lambda)$ не зависят от λ , то уравнение Фоккера-Планка приобретает более простой следующий вид:

$$\frac{df}{dt} = A \frac{\partial f}{\partial \lambda} + D \frac{\partial^2 f}{\partial \lambda^2}.$$

А если же $A(\lambda) = 0$, то получаем обычное уравнение диффузии (уравнение Фика)

$$\frac{df}{dt} = D \frac{\partial^2 f}{\partial \lambda^2}.$$

Броуновское движение. Броуновским движением называют непрерывное хаотическое движение малых частиц, взвешенных в жидкости или в газе.

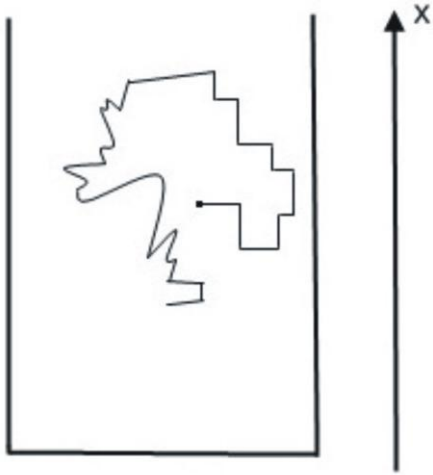


Рис. 40

Рассмотрим частицу в некой вязкой одномерной среде (рис.40). Пусть $U(x)$ - потенциальная энергия в гравитационном поле. Коэффициент A в этом случае:

$$A = -\langle v \rangle = -\frac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t} - \text{средняя скорость движения}$$

$$\text{частицы со знаком «-»}. D = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{\Delta t} - \text{средне-}$$

квадратичное приращение смещения на промежутке времени Δt . Если на частицу, которая

находится в вязкой среде действует сила, то запишем закон Стокса: $\langle v \rangle = bF$, где b - подвижность (закон Стокса гласит, что средняя скорость пропорциональна силе). Уравнение Фоккера-Планка примет вид:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left[-\langle v \rangle f + D \frac{\partial f}{\partial x} \right] = -\frac{\partial}{\partial x} j.$$

Если система частиц находится в равновесии, то ток равен нулю: $j = 0$ или

$$bFf - D \frac{\partial f}{\partial x} = 0.$$

Или иначе:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{bF}{D} f \quad \text{или} \quad \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{b}{D} \frac{\partial U}{\partial x} f.$$

Решение этого уравнения имеет вид $f = \text{Const} e^{-\frac{b}{D}U(x)}$. Последнее выражение должно совпадать с распределением Больцмана в гравитационном поле.

Следовательно, в состоянии равновесия: $\frac{b}{D} = \frac{1}{kT}$ (это соотношение, связывающее коэффициент диффузии и подвижность броуновских частиц, впервые было получено Эйнштейном) и окончательно получаем: $f = \text{Const} e^{-\frac{U(x)}{kT}}$.

Уравнение Больцмана

Рассмотрим систему частиц, слабо взаимодействующих между собой в достаточно разреженном пространстве. Иными словами рассмотрим идеальный газ. Нам известно, что в состоянии равновесия идеальный газ описывается функцией распределения Максвелла. При отсутствии равновесия функция распределения $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ будет другой. Наша задача – найти уравнения, описывающие эволюцию этой системы $\frac{df(\vec{p}, \vec{r}, t)}{dt}$.

Пусть $f(\vec{p}, \vec{r}, t)d\mathcal{R} = dn$ - число частиц попавших в элемент фазового объема $d\mathcal{R} = d\vec{p}d\vec{r}$. Тогда нормировка функции распределения будет иметь вид. $\int f(\vec{p}, \vec{r}, t)d\vec{p}d\vec{r} = n$, где n - число частиц в системе. Рассмотрим фазовое пространство (см. рис. 41). $d\mathcal{R}$ - объем в фазовом пространстве, dn - число частиц, попавших в фазовый объем.

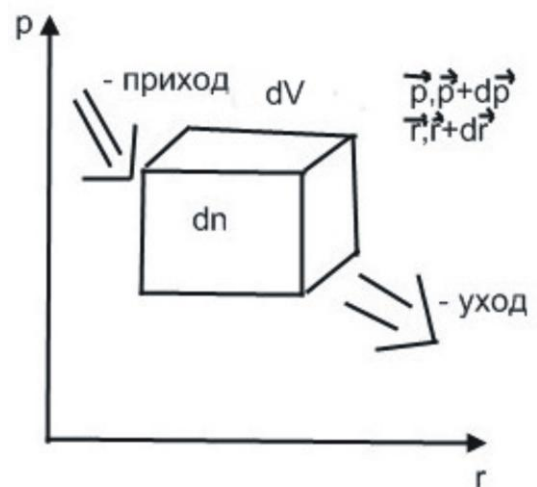


Рис. 41

Вследствие взаимодействия частиц между собой число частиц в элементе фазового объема будет меняться. Существуют процессы, которые выводят частицы из фазового объема, а также существуют процессы, в которых частицы пополняют фазовый объем (рис. 42, 43).

Так как мы с самого начала ограничились рассмотрением разреженного газа, то примем во внимание только парные соударения между частицами. Тройными соударениями мы пренебрегаем.

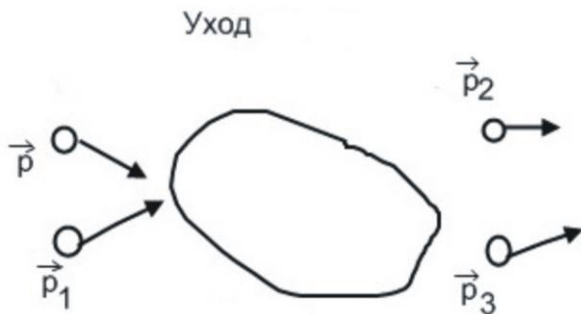


Рис. 42



Рис. 43

Изменение во времени числа частиц в элементе фазового пространства:

$$\frac{d}{dt}(dn) = n_+ d\mathcal{R} - n_- d\mathcal{R},$$

или в силу определения для функции распределения получим:

$$\frac{df}{dt} = n_+ - n_- = I_{cm}.$$

Рассмотрим левую и правую части этого выражения. Импульсы и координаты зависят от времени, поэтому полная производная равна:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \frac{\partial \vec{p}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}},$$

где скорость: $\vec{v} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}$ и сила $\vec{F} = \frac{\partial \vec{p}}{\partial t}$.

Для определения вида **интеграла столкновений** $I_{cm} = n_+ - n_-$ вначале обратим внимание на частный случай. Рассмотрим идеальный газ как смесь двух газов с молекулами разной массы. Молекулы легкого газа, сталкиваясь с тяжелым газом рассеиваются (см. рис. 44).



Рис. 44

Легкие частицы между собой не сталкиваются, а тяжелые частицы будем считать неподвижными. Запишем уравнение для функции распределения молекул легкого газа, для этого обозначим через N концентрацию атомов тяжелой примеси. Введем обозначение: $\sigma(\vec{p}, \vec{p}')$ - сечение рассеяния легкого атома на тяжелом атоме. $w(\vec{p}, \vec{p}')$ - отнесенная к единице времени

вероятность столкновения, а \vec{p} - начальный импульс. Тогда вероятность соударения в единицу времени с изменением импульса $\vec{p} \rightarrow \vec{p}'$ запишем как $w(\vec{p}, \vec{p}') = \sigma v N$. Длина свободного пробега (расстояние между двумя последовательными соударениями) равна $1/\sigma N$. Уход из элемента фазового объема $w(\vec{p}, \vec{p}') = \sigma(\vec{p}, \vec{p}') |\vec{p}/m| N$. Приход в элемент фазового объема $w(\vec{p}', \vec{p}) = \sigma(\vec{p}', \vec{p}) |\vec{p}'/m| N$. Число уходящих частиц: $n_- = \int w(\vec{p}, \vec{p}') f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{p}'$, а число приходящих частиц $n_+ = \int w(\vec{p}', \vec{p}) f(\vec{p}', \vec{r}, t) d\vec{p}'$. Таким образом, интеграл столкновений равен

$$I_{cm} = \int d\vec{p}' \left[\sigma(\vec{p}', \vec{p}) \left| \frac{\vec{p}'}{m} \right| N f(\vec{p}', \vec{r}, t) - \sigma(\vec{p}, \vec{p}') \left| \frac{\vec{p}}{m} \right| N f(\vec{p}, \vec{r}, t) \right],$$

а интегро- дифференциальное уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \int d\vec{p}' \left[\sigma(\vec{p}', \vec{p}) \left| \frac{\vec{p}'}{m} \right| N f(\vec{p}', \vec{r}, t) - \sigma(\vec{p}, \vec{p}') \left| \frac{\vec{p}}{m} \right| N f(\vec{p}, \vec{r}, t) \right],$$

и описывает частный случай эволюции функции распределения легкого газа взаимодействующего с неподвижной тяжелой примесью.

Теперь рассмотрим разреженный газ, молекулы которого взаимодействуют между собой. Очевидно, что должны выполняться законы сохранения импульса и энергии $\vec{p} + \vec{p}_1 = \vec{p}_2 + \vec{p}_3$, $\vec{p}^2 + \vec{p}_1^2 = \vec{p}_2^2 + \vec{p}_3^2$. Нам нужно модифицировать предыдущий интеграл столкновений. Роль рассеивателя играет теперь не тяжелая примесь, а атомы самого газа. Вместо величины N надо подставить функцию распределения, зависящую от \vec{p}_3 . Из законов сохранения можно найти \vec{p}_2 и \vec{p}_3 как функцию от \vec{p} и \vec{p}_1 . $\vec{p}_2 = \varphi(\vec{p}, \vec{p}_1)$, $\vec{p}_3 = \varphi(\vec{p}, \vec{p}_1)$. Сечение в большинстве случаев является функцией разности импульсов. $\sigma(\vec{p}, \vec{p}') = \sigma(\vec{p} - \vec{p}')$. Интеграл столкновений будет иметь вид

$$I_{cm} = \int d\vec{p}_1 \left[\sigma(\vec{p}_2 - \vec{p}_3) \left| \frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_3}{m} \right| f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) f(\vec{p}_3, \vec{r}, t) - \sigma(\vec{p} - \vec{p}_1) \left| \frac{\vec{p} - \vec{p}_1}{m} \right| f(\vec{p}_1, \vec{r}, t) f(\vec{p}, \vec{r}, t) \right]$$

и нелинейное интегро-дифференциальное уравнение примет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \int d\vec{p}_1 \left[\sigma(\vec{p}_2 - \vec{p}_3) \left| \frac{\vec{p}_2 - \vec{p}_3}{m} \right| f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) f(\vec{p}_3, \vec{r}, t) - \sigma(\vec{p} - \vec{p}_1) \left| \frac{\vec{p} - \vec{p}_1}{m} \right| f(\vec{p}_1, \vec{r}, t) f(\vec{p}, \vec{r}, t) \right]$$

Последнее уравнение носит название **уравнение Больцмана** и описывает кинетику идеального разреженного газа при учете только парных столкновений между атомами. Учет только парных столкновений отражается в наличии произведений функций распределения в интеграле столкновений. Это уравнение записано для одночастичных функций распределения, при этом предполагается,

что движение каждой частицы является независимым (нет корреляционных эффектов). Уравнение, которое описывает корреляционные эффекты, и многочастичные соударения было впервые получено Боголюбовым и носит название цепочки уравнений Боголюбова. Уравнение Больцмана сыграло большую роль в физике. Из этого уравнения вытекает равновесное распределение Максвелла.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Левич «Курс теоретической физики». Том I, издание второе, переработанное, издательство «Наука», главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1969.
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц «Статистическая физика. Часть 1», серия: «Теоретическая физика», том V, издание пятое, стереотипное, издательство «Физико-математическая литература», 2005.
3. И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, П.Н. Николаев «Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем», издательство МГУ, 1986.