

**Міністерство освіти і науки України
Харківський національний педагогічний університет
імені Г. С. Сковороди**

Малець Є.Б., Масич В.В., Сергєєв В.М.

***Конспект лекцій з дисципліни
«Статистична фізика та термодинаміка»***

Навчальний посібник

Харків – 2024

Рецензенти:

Уваров В. – доктор фізико-математичних наук, професор, начальник лабораторії ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»;

Маханець О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри термоелектрики та медичної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

Затверджено вченою радою Харківського національного педагогічного університету імені Г. С. Сковороди,
протокол № 5 від 25.04.2024 р.

Малець Є.Б., Масич В.В., Сергєєв В.М.

Навчальний посібник. Конспект лекцій з дисципліни «Статистична фізика та термодинаміка». – Харків, 2024. – 44 с.

Представлено основні положення статистичної теорії, які є базовими для опису і прогнозування властивостей макроскопічних систем. Знаходження густини ймовірності стану системи дає можливість встановити середні значення всіх макропараметрів системи. Таким чином, встановлюється органічний зв'язок між статистичною фізикою та термодинамікою, що є основною метою посібника. Теоретичні положення ілюструються прикладами розв'язку задач. Посібник створено у відповідності до навчальної програми підготовки здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня, може бути корисним для студентів фізико-математичних факультетів під час підготовки до семестрових та державних іспитів.

Видано за рахунок авторів

©Харківський національний педагогічний університет імені Г. С. Сковороди

© Малець Є. Б.

© Масич В. В.

© Сергєєв В. М.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	4
РОЗДІЛ 1. СТАТИСТИЧНИЙ РОЗПОДІЛ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ ЯК СЕРЕДНІ ЗА АНСАМБЛЕМ	5
1.1. Статистична фізика та термодинаміка. Основні положення	5
1.2. Мікростани макроскопічної системи	6
1.3. Статистичний розподіл	7
1.4. Термодинамічні величини як середні за ансамблем	10
1.5. Макростан	11
1.6. Флуктуації	12
РОЗДІЛ 2. МІКРОКАНОНІЧНИЙ І КАНОНІЧНИЙ РОЗПОДІЛИ	14
2.1. Постулат рівноймовірності мікростанів ізольованої системи у стані термодинамічної рівноваги (мікроканонічний розподіл)	14
2.2. Статистичне визначення ентропії. Закон зростання ентропії	14
2.3. Канонічний розподіл. Розподіл Максвелла	16
2.4. Ідеальний газ. Класична теорія теплоємності. Розподіл Больцмана ..	20
РОЗДІЛ 3. КВАНТОВА СТАТИСТИКА	24
3.1. Квантові закони бозонів і ферміонів	24
РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ	27
4.1. Внутрішня енергія	27
4.2. Теплота та робота	27
4.3. Перший закон термодинаміки	29
4.4. Квазістатичні процеси	29
4.5. Другий закон термодинаміки. Основна термодинамічна тотожність	31
4.6. Теорема Нернста, недосяжність абсолютного нуля температур	37
4.7. Реальний газ	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41

ПЕРЕДМОВА

Методичний посібник написано у відповідності до навчальної програми з теоретичної фізики для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня фізичних спеціальностей педагогічних закладів [1]. Статистична фізика та термодинаміка – два тісно пов'язаних між собою розділи фізики, присвячені вивченню властивостей макротіл і, перш за все, вивченню процесів перетворення матерії, пов'язаних з виділенням чи поглинанням теплоти, роботою, переносом речовини і т. п. При створенні посібника автори намагалися викласти достатньо складний теоретичний матеріал у максимально доступній формі для здобувачів вищої освіти. Для підвищення якості сприйняття теоретичних основ статистичної фізики та термодинаміки наведено приклади розв'язку задач.

1. СТАТИСТИЧНИЙ РОЗПОДІЛ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЕЛИЧИНИ ЯК СЕРЕДНІ ЗА АНСАМБЛЕМ

1.1. Статистична фізика та термодинаміка. Основні положення

Статистична фізика та термодинаміка – тісно пов'язані розділи фізики, присвячені опису та вивченню якостей макроскопічних тіл (макротіл). Макротіла – тіла відносно великі за розміром, що складаються з величезної кількості взаємодіючих частинок (молекул, атомів) і фізичних полів. Наприклад, 1 моль газу містить в своєму складі $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул чи атомів. Макротіло кристалічного діелектрика об'ємом 1 см^3 містить 10^{22} атомів. Макротіла у термодинаміці та статистичній фізиці називають системами. Термодинаміка і статистична фізика відрізняються одна від одної методами та підходами до вивчення й опису різних систем.

Складові елементи макротіл, молекули та атоми, завжди рухаються хаотично. Безладний рух частинок, що складають будь-яке тіло, який існує майже завжди у тій чи іншій мірі, називають тепловим рухом. Тепловий рух характеризується тепловою енергією і залежить від температури тіла, котра, у свою чергу, визначається в основному кінетичною енергією всіх частинок тіла. Основним завданням термодинаміки і статистичної фізики й їх головним змістом є розкриття зв'язку між тепловою формою руху матерії й іншими видами руху.

Термодинаміка – феноменологічна наука. Вона не розглядає уявлень про макротіла, як сукупність частинок, що рухаються, а вивчає залежності один від одного, так званих, макропараметрів на підставі дослідних даних про зв'язки між цими величинами. Під макропараметрами розуміють величини, що характеризують макротіла в цілому, такі як: енергія, тиск, об'єм, температура, ентропія, заряд, густина, намагніченість і т. д. Ці параметри у термодинаміці вводяться, як деякі вимірювані величини. Для розуміння сенсу цих величин потрібно залучити методи статистичної фізики.

Статистична фізика виходить з уявлень про макротіла, як сукупності великої кількості частинок, що знаходяться у стані руху. Закони руху відповідають законам або класичної механіки (класична статистика), або квантової механіки (квантова статистика). Всі якості макротіл пояснюють, як результат сукупного діяння частинок даного тіла. У довільний момент часу макротіло знаходиться у певному стані залежно від впливу оточуючих тіл або полів. Кожний стан характеризується певним набором значень макропараметрів.

У термодинаміці та статистичній фізиці вводиться ідеалізоване поняття – ізольована система (система, що не обмінюється з іншими тілами та середовищем ні енергією, ні речовиною). Ізольована система протягом часу переходить до стану, в якому нічого не змінюється, відсутні потоки, і з якого ця система без впливу зовнішніх сил ніколи не вийде. Такий стан

називають рівноважним. Рівноважний стан характеризується набором рівноважних значень макропараметрів.

Термодинаміка та статистична фізика вивчають рівноважні властивості тіл, тобто рівноважні етапи, а також процеси, що порівняно повільно протікають у тілах, які можна вважати послідовностями рівноважних етапів з параметрами, що повільно змінюються. При цьому систему в будь-який момент можна розглядати, начебто вона знаходиться в рівноважному стані. Такі процеси називають квазірівноважними (квазістатичними). Характерний час таких процесів (тривалість процесу) повинен бути значно більшим за час встановлення рівноваги у системі (часу релаксації). Частина молекулярної фізики, в якій розглядаються нерівноважні процеси, називається фізичною кінетикою.

1.2. Мікростани макроскопічної системи

У класичній механіці стан матеріальної точки у даний момент часу t задається значеннями трьох координат $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ і трьох проєкцій імпульсу (або швидкості) точки – $p_x(t)$, $p_y(t)$, $p_z(t)$. Мікростан макротіла задається значеннями усіх узагальнених координат $q_i(t)$ і узагальнених імпульсів $p_i(t)$, що відповідають даній системі. Якщо система має s ступенів свободи, то $i = 1, 2, \dots, s$. Коротко визначимо весь набір координат та імпульсів через $q(t)$ та $p(t)$ відповідно

$$q(t) = q_1(t), q_2(t), \dots, q_s(t); \quad p(t) = p_1(t), p_2(t), \dots, p_s(t). \quad (1.1)$$

Набір змінних у виразі (1.1) визначає мікростан у момент часу t . Наприклад, для ідеального газу, що складається з N одноатомних молекул, $s = 3N$, стан системи визначає $6N$ змінних – усіх координат частинок і всіх проєкцій імпульсів. Уявлений $2s$ -мірний простір називають фазовим, або Γ – простором. Точка у фазовому просторі відповідає певному стану системи. Рух цієї системи у фазовому просторі зображують переміщенням фазової точки вздовж певної кривої (вздовж фазової траєкторії).

Як відомо, у квантовій механіці стан системи через принцип невизначеності задається, порівняно до класичної механіки, вдвічі меншою кількістю мікропараметрів. Звичайно за такі параметри приймають квантові числа, що характеризують енергію системи. Система з s ступенями свободи має s квантових чисел

$$n = n_1, n_2, \dots, n_s. \quad (1.2)$$

Задання s квантових чисел визначає мікростан системи у квантовій механіці.

Приклад [2]. Знайдіть фазову траєкторію гармонічного осцилятора.

Розв'язок. Рівняння Гамільтона для гармонічного осцилятора $H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$, $\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -kq$, $\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$. Виключаючи p з попередніх виразів, знайдемо $\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + \omega^2 q = 0$, $\omega^2 = \frac{k}{m}$, $q = q_0 \sin \omega t$, $p = m\omega q_0 \cos \omega t = p_0 \cos \omega t$. Таким чином, виключаючи з виразів $q(t)$ і $p(t)$ час, матимемо $\frac{q^2}{q_0^2} + \frac{p^2}{p_0^2} = 1$ (рівняння еліпса з півосями q_0 і p_0).

Приклад. Матеріальна точка з масою m рухається вздовж осі X під дією постійної сили F . Знайдіть її фазову траєкторію [3].

Розв'язок. Узагальненими координатами будуть імпульс p і координата x . Залежність $p(x)$ можна отримати, скориставшись теоремою про зміну кінетичної енергії (зміна кінетичної енергії $(p^2 - p_0^2)/2m$), яка зумовлена виконаною роботою заданої сили $F(x - x_0)$.

Таким чином, фазовою траєкторією в координатах $p(x)$ буде парабола.

1.3. Статистичний розподіл

У зв'язку з величезною кількістю параметрів, що визначають макростан системи, застосування методів класичної або квантової механіки для дослідження руху сукупності всіх частинок макротіла неможливе. Для опису таких систем застосовують теорію ймовірностей і статистичні методи. При цьому виявляється, що у системах, які складаються з дуже великої кількості частинок, з'являються своєрідні статистичні закономірності, котрі не зводяться до звичайних законів механіки. Ці статистичні закономірності дозволяють застосовувати прийоми обчислення макропараметрів системи, а також міркувати про їх зміни у квазірівноважних процесах.

Макростан тіла може реалізуватись за допомогою багатьох мікростанів. Так, наприклад, обмін місцями двох однакових молекул у класичному газі дає новий мікростан, але відповідає тому ж макростану, що й до обміну.

Чим більшою кількістю мікростанів реалізується один і той же макростан, тим цей макростан ймовірніший, тобто при спостереженні цей стан зустрічатиметься частіше за інші, менш ймовірні. При цьому початковим постулатом є постулат про рівноймовірність з'явлення у системі будь-якого мікростану.

Статистичні закономірності дають можливість зазначити середні значення різних фізичних величин і ймовірності будь-яких інших можливих їх значень.

Початковим завданням статистичної фізики є встановлення, так званої, статистичної функції розподілу. Для класичних систем з s ступенями свободи функція розподілу визначається, як густина ймовірності того, що відповідні узагальнені координати й імпульси приймають значення $q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s$

$$\rho(q, p) = \rho(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_s, p_s). \quad (1.3)$$

Наприклад, для газу, що складається з N однакових частинок (одноатомних), статистична функція розподілу

$$\rho(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, p_{x2}, p_{y2}, p_{z2}, \dots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN})$$

є густина ймовірності того, що перша частинка має координати та проєкції імпульсу $x_1, y_1, z_1, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}$, друга – $x_2, y_2, z_2, p_{x2}, p_{y2}, p_{z2}$, N -а – $x_N, y_N, z_N, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}$.

Введемо поняття елементарного об'єму фазового простору

$$dqdp = dq_1 dq_2, \dots, dq_s, dp_1 dp_2, \dots, dp_s. \quad (1.4)$$

Тоді ймовірність того, що система знаходиться у стані зі значеннями координат та імпульсів (1.1), з фазовою точкою, що лежить в межах об'єму (1.4), може бути записана у вигляді

$$dW(q, p) = \rho(q, p) dqdp. \quad (1.5)$$

Отримати вираз для ймовірності можна двома способами. *Перший підхід*: у фазовому просторі виділяється елементарний об'єм $dqdp$ з координатами й імпульсами q і p . Розглянуту систему при її еволюції зображують рухом фазової точки вздовж фазової траєкторії. Частину dt усього часу спостереження t система перебуває у розглянутому фазовому об'ємі $dqdp$. Тоді очевидно, що $dt/t \sim dW(q, p) = \rho(q, p) dqdp$ звідки

$$\rho(q, p) \sim \frac{1}{t} \frac{dt}{dqdp}. \quad (1.6)$$

Другий спосіб. Введемо поняття ансамблю Гіббса. Цей ансамбль являє собою велику кількість копій системи, яка досліджується. Наприклад, він складається з однакових посудин з однаковими фазами за однакових зовнішніх умов. Члени ансамблю можуть відрізнитись один від одного лише початковими умовами. По закінченню досить тривалого часу, коли в усіх системах ансамблю встановиться рівновага, кожна з систем у фазовому просторі буде представлена фазовою точкою. Усі системи ансамблю будуть зображені n точками. До певного елементу простору $dqdp$ з даними значеннями q і p потрапляє якесь dn фазових точок. Тоді

$$\frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dqdp} = \rho(q, p). \quad (1.7)$$

Обидва способи визначення функції розподілу еквівалентні.

Конкретний вид статистичної функції розподілу встановлюється в залежності від зовнішніх умов, за яких знаходиться система. Якщо розглядається ізольована система, і в ній зберігається повна енергія та повне число частинок, то такій системі відповідає розподіл, що називається мікроканонічним, який описується, так званою, дельта-функцією $\delta\{H(q, p) - E\}$, яка відповідає такому розподілу, при якому існують тільки такі мікростани, в яких Гамільтоніан H необмежено наближається до енергії E .

Запис розподілу у вигляді δ -функції дозволяє проводити інтегрування по усім мікростанам, що мають постійну механічну енергію E . Всі ці стани займають деякий об'єм у фазовому просторі, який входить до умови нормування функції розподілу ($\rho(q, p) = (1/dqdp)\delta\{H(q,p) - E\}$). Вигляд дельта функції показано на рис. 1.1. Вона необмежено зростає при $H = E$, площа, обмежена кривою, наближається до одиниці.

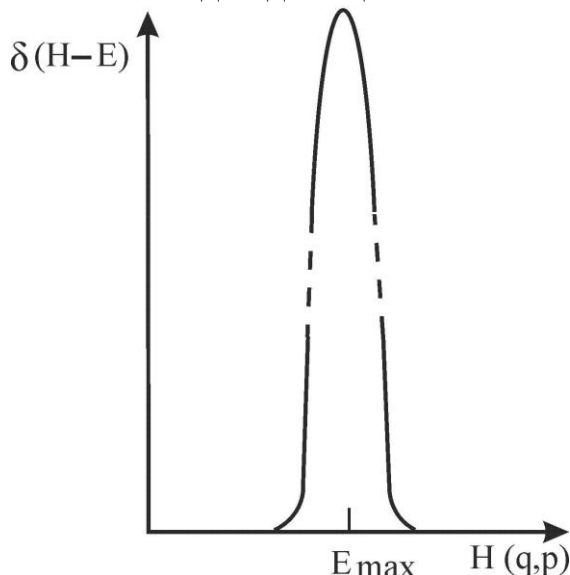


Рис. 1.1. Графік дельта функції.

Найбільше значення, однак, має так званий канонічний розподіл Гіббса. Цей розподіл відповідає системам, що знаходяться у термостаті, тобто оточені середовищем з постійною температурою, з яким система може обмінюватись енергією. Наприклад, газ у посудині. Молекули газу обмінюються енергією зі стінками посудини. У цьому випадку посудина – термостат. Канонічний розподіл Гіббса має вигляд

$$\rho\{H(q, p)\} = A \exp\{-H(q, p)/kT\}, \quad (1.8)$$

де $H(q, p)$ – функція Гамільтона системи; k – постійна Больцмана; T – температура; A – деяка постійна, яку визначають з умов нормування. Розподіл Гіббса може бути застосованим до будь-яких систем та узагальненим на той випадок, якщо система обмінюється з термостатом не тільки енергією, але й частинками. У випадках простіших систем із розподілу

Гіббса можуть бути отримані зручніші для практичного обчислення розподіли. Так, для ідеального газу у класичній статистиці функція Гамільтона $H = \Sigma H_i$, де

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r_i) \quad (1.9)$$

функція Гамільтона однієї частинки; p_i , m_i , $U(r_i)$ – імпульс, маса та потенціал i -ої частинки у зовнішньому полі; r_i – радіус-вектор i -ої частинки ($i = 1, 2, \dots, N$).

Розподіл Гіббса (1.8) у цьому випадку стає добутком одночасткових розподілів

$$\rho(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N) = \prod \rho(r_i, p_i), \quad (1.10)$$

де $\rho(r_i, p_i) = \rho\{H_i(r_i, p_i)\}$ – одночастковий розподіл, що є однаковим для будь-якої частинки газу. Опускаючи індекс « i », цей розподіл, що його називають розподілом Максвелла-Больцмана, може бути записаний у вигляді

$$\rho\{H(q, p)\} = a \exp\left(-\frac{\frac{p^2}{2m} + U(r)}{kT}\right), \quad (1.11)$$

де a – деяка постійна, яку визначають з умов нормування

$$\int dW(r, p) = \int \rho dr dp. \quad (1.12)$$

Це інтегрування ведеться по всьому об'єму, що його займає газ, та по всім значенням імпульсу. Остання умова витікає з того, що ймовірність достовірної події дорівнює одиниці.

Розподіл Максвелла-Больцмана (1.11) дає густину ймовірності того, що будь-яка частинка ідеального газу, незалежно від положення й імпульсів інших частинок, знаходиться у точці простору з радіус-вектором $r(x, y, z)$ і має імпульс $p(p_x, p_y, p_z)$. Так як

$$\frac{p^2}{2m} + U(r) = E(r) \quad (1.13)$$

енергія частинки ідеального газу, то розподіл (1.11) може бути записаний у вигляді

$$\rho(E) = a \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.14)$$

який дає густину ймовірності того, що частинка газу має енергію E (1.13).

У квантовій статистиці через принцип невизначеності неможливо ввести фазовий простір, тому розподіл Гіббса для квантових систем записується у вигляді

$$\rho(E_n) = a \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (1.15)$$

де $E_n = E_{n1}, E_{n2}, \dots, E_{ns}$ – енергія системи з набором квантових чисел n_1, n_2, n_s ; $W(E_n)$ – ймовірність того, що система знаходиться у стані з енергією E_n .

Приклад [4]. Знайти, яка частина молекул азоту при 273 К має швидкості в інтервалі від 250 м/с до 255 м/с.

Розв'язок. Відносна кількість молекул, які мають швидкості в інтервалі $v - (v+\Delta v)$, дорівнює

$$\frac{\Delta n}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \Delta v \approx 1,1 \% .$$

1.4. Термодинамічні величини як середні за ансамблем

Знання функції розподілу дозволяє знаходити відмінності величин, середніх за ансамблем Гіббса. Розглянемо довільну функцію від узагальнених координат та імпульсів системи з s ступенями свободи $f(q, p) = f(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$. Так як ймовірність того, що системи знаходяться у стані з даними значеннями q і p визначається формулою (1.5), то середнє значення має вигляд

$$\langle f \rangle = \int f dW(q, p) = \int f(q, p) \rho(q, p) dq dp. \quad (1.16)$$

Наприклад, для ідеального газу середнє значення енергії частинки може бути знайдено за формулою

$$\langle E \rangle = \int E \rho(E) dE, \quad (1.17)$$

де $\rho(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^{1/2} \frac{e^{-E/kT}}{(kT)^{3/2}}$, після підстановки в (1.17) дає $\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$.

Візьмемо приклад з механіки [5]. Математичний маятник довжини l і маси m здійснює малі коливання. Оцінимо ймовірність того, що при випадковому спостереженні буде зафіксовано відхилення нитки маятника від вертикалі в інтервалі кутів $\varphi, (\varphi + d\varphi)$. Поставлене питання, таким чином, еквівалентне питанню про знаходження густини ймовірності для зміщення класичного гармонічного осцилятора. Ймовірність спостереження в стані відхилення від вертикалі в інтервалі кутів $\varphi, (\varphi + d\varphi)$ пропорційна до часу його руху dt і обернено пропорційна до всього часу руху від положення рівноваги до амплітудного відхилення – φ_0 , тобто чверті періоду коливань –

T , тобто $dW = \frac{4}{T} dt$.

Кут відхилення дорівнює $\varphi = \varphi_0 \sin \omega t$, де $\omega = \sqrt{g/l}$. Якщо перейдемо від dt до $d\varphi$, то отримаємо $dW = \frac{2}{\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}}$. Функція $f(\varphi) = \frac{2}{\pi \sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}}$ є

шукана густина ймовірності, за допомогою якої можна знаходити середні за ансамблем значення величин, що залежать від кута відхилення маятника (наприклад, його потенціальної енергії). Миттєве значення потенціальної енергії має вигляд $E_p = mgl(1 - \cos \varphi) \approx \frac{mgl\varphi^2}{2}$, а середнє значення, згідно формули (1.17), дорівнює

$$\langle E_p \rangle = \frac{mgl}{\pi} \int_0^{\varphi_0} \frac{\varphi^2 d\varphi}{\sqrt{\varphi_0^2 - \varphi^2}} = \frac{mgl\varphi_0^2}{4}.$$

1.5. Макростан

Макростан (системи) тіла визначається значеннями макропараметрів (температури, тиску, об'єму, внутрішньої енергії і т. п.), що задаються. Макростан визначається у стані рівноваги. У випадку квазірівноважних процесів макростан змінюється з часом. Макропараметри можуть бути знайдені, як середні величини, за допомогою статистичної функції розподілу. Наприклад, внутрішня енергія ідеального газу з N одноатомних частинок становить

$$U = N\langle E \rangle, \quad (1.18)$$

де $\langle E \rangle$ визначається з виразу (1.17).

Приклад [5]. Знайти внутрішню енергію моля ідеального газу за нормальних умов.

Розв'язок. Внутрішня енергія $U = (3/2)kT$,
 $N_A = 1,5 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,4$ кДж.

1.6. Флуктуації

У будь-яких системах, у малих її частинах або за малий проміжок часу, через безладний рух частинок, що складають ці системи, постійно відбувається самочинна зміна значень макропараметрів.

Випадкові відхилення значень фізичних величин від їх середніх значень, що постійно існують у системах, називають флуктуаціями. Флуктуаціями пояснюють багато фізичних явищ, наприклад, розсіяння світла атмосферою, виникнення нерегулярних струмів у колах без ЕРС і т. д. Наявність флуктуацій кладе край чутливості вимірювальних приладів.

Позначимо через $f(q(t), p(t))$ миттєве значення деякої величини у момент часу t , а $q(t)$ і $p(t)$ – узагальнені координати й імпульси (1.1).

Величиною f може бути, наприклад, функція Гамільтона системи ($f = H$) або інша величина.

Нехай $\langle f \rangle$ – середнє значення цієї величини за довгий інтервал часу. Тоді $x = f - \langle f \rangle$ – миттєвий відхил цієї величини від середнього значення. Так як середня значення $\langle x \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle = \langle f \rangle - \langle f \rangle = 0$, то для оцінки величини флуктуації використовують її середньоквадратичне відхилення

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}. \quad (1.19)$$

У загальному випадку $\langle x^2 \rangle$ – випадкова величина. Всяка випадкова величина, що непевно змінюється, звичайно характеризується нормальним (гауссовим) розподілом, згідно до якого густина ймовірності $\rho(x)$ того, що відхилення величини середнього значення дорівнює x , визначається формулою

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right). \quad (1.20)$$

Як видно з цієї формули, великий відхил $x > \pi\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ малоймовірний. Середньоквадратичний відхил дає уявлення про масштаби флуктуацій. Обчислення показують, що флуктуації мікроскопічних величин співпадають з їх середніми значеннями. Наприклад, для кінетичної енергії однієї молекули ідеального газу

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim 1. \quad (1.21)$$

Флуктуації ж макровеличин на багато порядків менші за їх середні значення. Наприклад, для внутрішньої енергії ідеального газу

$$\frac{\sqrt{\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle}}{\langle U \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1,$$

де N – повне число частинок.

Приклад [6]. В 1 м^3 повітря знаходиться в середньому $2,7 \cdot 10^{25}$ молекул. Знайти флуктуацію молекул повітря.

Розв'язок. Відносне відхилення від цього числа буде дорівнювати $\frac{100\%}{\sqrt{N}} \sim 2 \cdot 10^{-11}\%$.

2. МІКРОКАНОНІЧНИЙ І КАНОНІЧНИЙ РОЗПОДІЛИ

2.1. Постулат рівноймовірності мікростанів ізольованої системи в стані термодинамічної рівноваги (мікроканонічний розподіл)

Кожен мікростан системи вважається заданим, якщо відомо для даного моменту значення всіх узагальнених координат та імпульсів (для класичних систем) або всі значення квантових чисел (для квантових систем). Одним з основних постулатів статистичної фізики є постулат про рівноймовірність мікростанів ізольованої системи у стані рівноваги. Це значить, що будь-який набір узагальнених координат та імпульсів або набір квантових чисел реалізується з однаковою частотою, тобто при вимірюванні будь-який мікростан зустрічається у середньому однаково часто.

Довільному макростану відповідає багато мікростанів. Чим більшою кількістю мікростанів реалізується даний макростан, тим він є більш ймовірним. У стані рівноваги макростан реалізується максимальною кількістю мікростанів, і тому такий стан є найбільш ймовірним. Для таких станів вводяться статистичні функції розподілу – мікроканонічний і канонічний.

Мікроканонічний розподіл має вигляд

$$\rho(q, p) = A\delta\{H(q, p) - E\}, \quad (2.1)$$

де A – деяка постійна; $\delta(H - E)$ – дельта-функція; E – повна енергія системи; H – функція Гамільтона системи. Мікроканонічний розподіл відповідає ізольованій системі, що зберігає енергію, тобто

$$H(q, p) = E. \quad (2.2)$$

Звідси видно, що при цьому на сукупність координат та імпульсів накладено додаткову умову, а це означає, що у $2s$ -мірному фазовому просторі фазові точки лежать в області, що має $(2s - 1)$ вимір (на $(2s - 1)$ -розмірній гіперповерхні).

2.2. Статистичне визначення ентропії. Закон зростання ентропії

У квантовій фізиці вводиться правило квантування Бора-Зоммерфельда

$$\oint pdq = 2\pi\hbar, \quad (2.3)$$

де q і p – сполучена пара узагальнених координат та імпульсу; $n = 1, 2, \dots$ – квантове число. Інтеграл у лівій частині являє собою визначену площу фазового простору, обмежену кривою $p = p(q)$. З формули (2.3) видно, що на кожний квантовий стан у фазовій площині приходиться площадка $2\pi\hbar$.

Розглянемо кінцевий об'єм фазового $2s$ -мірного простору $\Delta q \Delta p = \Delta q_1 \Delta p_1, \Delta q_2 \Delta p_2, \dots, \Delta q_s \Delta p_s$. Так як $\Delta q_1 \Delta p_1 / 2\pi\hbar = n_1, \Delta q_2 \Delta p_2 / 2\pi\hbar = n_2, \dots, \Delta q_s \Delta p_s / 2\pi\hbar = n_s$ являють собою набір квантових чисел для усіх пар сполучених координат та імпульсів, то

$$\Delta q \Delta p / (2\pi\hbar)^s = n_1 n_2, \dots, n_s = \Delta\Gamma(q, p) = \Delta\Gamma(H(q, p)) \quad (2.4)$$

є повне число квантових станів, що відповідають фазовому об'єму $\Delta q \Delta p$. Величина $\Delta\Gamma$ називається статистичною вагою стану з даними q і p , якщо при цьому усі Δq і Δp досить малі.

Величина $\Gamma = \Gamma(H)$ є число усіх квантових станів з енергією від 0 до H . Статистичну вагу можна записати у вигляді

$$\Delta\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial H} \Delta H. \quad (2.5)$$

Статистична вага, таким чином, стверджує той факт, що даному макростану відповідає певна кількість мікростанів, що дорівнює добутку всіх квантових станів та енергетичному інтервалу dH . Ймовірність того, що система знаходиться в стані з енергією H в інтервалі від H до dH , має вигляд

$$dW(H) = A \delta(H - E) \frac{\partial\Gamma}{\partial H} dH. \quad (2.6)$$

Величина, зв'язана з $\Delta\Gamma$ формулою

$$S = k \ln \Delta\Gamma, \quad (2.7)$$

називається ентропією системи. Як видно з формули (2.7), ентропія S пропорційна до $\ln \Delta\Gamma$. Так як рівновага характеризується максимальною кількістю мікростанів, що реалізують даний макростан, то ентропія рівноважного стану має максимальне значення.

З досвіду відомо, що усі термодинамічні системи, якщо їх ізолювати від зовнішніх джерел енергії та речовини, з бігом часу переходять до рівноважного стану. Отже, ентропія ізолюваної системи, якщо остання була в рівновазі, зростає до максимального значення, що відповідає рівновазі. З точки зору теорії ймовірності закон зростання ентропії ізолюваних систем є пов'язаним з самочинним переходом системи до найбільш ймовірного стану, якому відповідає найбільша кількість практично однакових мікростанів. Таким чином, відповідно до другого закону термодинаміки ентропія ізолюваної системи може залишатись постійною, якщо у системі не відбувається ніяких незворотних змін. Якщо ж такі процеси мають місце, то система прагне перейти у найбільш ймовірний, тобто рівноважний стан.

Приклад [7]. Знайти зміну ентропії частинок з напівцілим спіном у кількості один моль при зміні температури від 0 К до нескінченності.

Розв'язок. При абсолютному нулі система частинок буде абсолютно впорядкована (статистична вага $\Delta\Gamma = 1$). При підвищенні температури відбувається дезорієнтація спінів частинок (уверх, униз). Для однієї частинки можливі дві орієнтації. Для N частинок число способів орієнтації 2^N – статистична вага. Відповідна зміна ентропії

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln(2^N) - k \ln 1 = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,7 = 5,8 \text{ Дж/К.}$$

2.3. Канонічний розподіл. Розподіл Максвелла

Розглянемо систему, що обмінюється енергією з оточуючим середовищем (з термостатом). Термостат – досить велика макросистема, в якій температура підтримується завжди постійною. Розглянута система, що знаходиться у контакті з термостатом, також має ту ж саму постійну температуру. За цих умов системі відповідає канонічний розподіл Гіббса

$$\rho\{H(q, p)\} = A \exp\left\{-\frac{H(q, p)}{kT}\right\}, \quad (2.8)$$

де ρ – густина ймовірності того, що система знаходиться у стані з енергією, якій відповідає функція Гамільтона $H(q, p)$; $q = q_1, q_2, \dots, q_s$; $p = p_1, p_2, \dots, p_s$ – сукупність усіх узагальнених координат та імпульсів системи з s ступенями свободи; A – константа.

Розподіл Гіббса характеризується властивістю мультиплікативності. Якщо вважати енергію H адитивною величиною, це значить, що, якщо система має $H = \sum H_i$ (енергія адитивна), то $\rho(H) = \prod \rho(H_i)$ (ρ – мультиплікативний), де $\rho(H_i)$ – розподіл Гіббса для частини системи з енергією H_i . Ця властивість розподілу Гіббса, а також усі висновки, що їх одержано з використанням розподілу Гіббса, підтверджують правильність та універсальність формули (2.8).

Застосуємо тепер розподіл Гіббса до ідеального газу, що складається з однакових молекул. У цьому випадку $H = \sum_{i=1}^N H_i$, де H_i – функція Гамільтона однієї молекули, що її можна подати у вигляді

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r_i), \quad (2.9)$$

де $r_i(x_i, y_i, z_i)$ – радіус-вектор i -ої молекули; $p_i(x_i, y_i, z_i)$ – імпульс i -ої молекули; $U(r_i)$ – потенціальна енергія i -ої молекули у зовнішньому полі. Розподіл (2.8) у цьому випадку може бути поданий у вигляді

$$\rho(H) = \prod_{i=1}^N \rho(H_i), \quad (2.10)$$

де $\rho(H_i)$ – одночасткова функція розподілу. Всі одночасткові функції розподілу для кожної з однакових молекул (для різних i) однакові. Кожна з цих функцій дає густину ймовірності того, що будь-яка з молекул газу, незалежно від інших молекул, знаходиться у стані з енергією (2.9). Опускаючи індекс i та позначивши енергію однієї молекули через ε , маємо

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z). \quad (2.11)$$

Одночасткову функцію розподілу можна тепер подати у вигляді

$$\rho(r, p) = \rho\{\varepsilon(r, p)\} = a \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (2.12)$$

де a – постійна. Розподіл (2.12) звичайно називається одночастковим розподілом за енергіями Максвелла-Больцмана. Ймовірність того, що молекула має енергію ε , і її координати й імпульси лежать в одночастковому елементарному фазовому об'ємі $drdp = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$, може бути записана у вигляді

$$dW(r, p) = a \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) drdp. \quad (2.13)$$

Якщо проінтегрувати (2.13) по всьому об'єму, що його займає газ, який розглядається, а також по всім можливим для даної системи значенням імпульсу, то отримаємо достовірну подію, ймовірність якої дорівнює одиниці

$$\int dW(r, p) = 1. \quad (2.14)$$

З цієї умови (умови нормування) може бути знайдена константа a . Розглянемо випадок, коли $U(r) = 0$ (випадок вільних молекул). Враховуючи те, що $p = mv$, $E = (mv^2)/2$, розподіл (2.12) запишемо у вигляді

$\rho(v_x, v_y, v_z) = a \exp\left(-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right)$, а ймовірність того, що частинка має проєкцію швидкості v_x, v_y, v_z в інтервалі значень від v_x до $(v_x + dv_x)$, від v_y до $(v_y + dv_y)$, від v_z до $(v_z + dv_z)$, у вигляді

$$dW(v_x, v_y, v_z) = a \exp\left(-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.15)$$

Умова (2.14) тепер може бути записана у вигляді

$$a \int \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \int \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y \int \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z = 1. \quad (2.16)$$

Межі інтегрування трьох інтегралів, що входять в останню рівність, можна взяти рівними $\pm \infty$. Звичайно компоненти швидкості молекул у дійсності не можуть приймати нескінченно великі значення, але внесок у величини інтегралів областей з великими значеннями компонент швидкостей малий через підінтегральні вирази, що експоненціально зменшуються із зростанням цих величин. Використовуючи те, що

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}, \quad (2.17)$$

інтеграли в (2.16) можуть бути обчислені, і знайдено константу $a = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}$.

Остаточно розподіл за швидкостями має вигляд

$$\rho(v) = \rho(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right\}. \quad (2.18)$$

Часто потрібно знати функцію розподілу від абсолютного значення швидкості, незалежно від її напрямку – $\rho(v)$. Цей розподіл можна отримати, якщо ввести у просторі швидкостей сферичні координати: v, θ, φ . Тоді $v_x = v \sin \theta \cos \varphi$, $v_y = v \sin \theta \sin \varphi$, $v_z = v \cos \theta$, а елемент об'єму у просторі швидкостей – $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv$. Зважаючи на те, що $dW(v) = \rho(v) dv$, у сферичній системі координат dW має вигляд

$$dW(v, \theta, \varphi) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv. \quad (2.19)$$

Інтегруючи останній вираз по кутах θ і φ , одержуємо

$$dW(v) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi dW(v, \theta, \varphi) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv. \quad (2.20)$$

При цьому враховується, що $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = 4\pi$. Вводячи густину ймовірності того, що молекула має абсолютне значення швидкості, що дорівнює v , $\rho(v)$, та за формулою $\rho(v) = \frac{dW(v)}{dv}$, одержуємо

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2. \quad (2.21)$$

Формула (2.21) звичайно називається розподілом Максвелла за швидкостями. На рис. 2.1 наведено вигляд цієї функції. Функція має максимум при певному значенні швидкості v_n . Цю швидкість можна знайти за звичайними правилами визначення значень аргументів, що відповідають екстремальним значенням функції. Диференціюючи (2.21) по v і прирівнюючи одержане нулю, знаходимо $v_n = \sqrt{2kT/m}$. За допомогою розподілу Максвелла легко обчислити ще дві характерні швидкості для ідеального газу: середню арифметичну $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$ і середню квадратичну $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m}$ швидкості. Середня кінетична енергія одноатомної молекули дорівнює

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}kT. \quad (2.22)$$

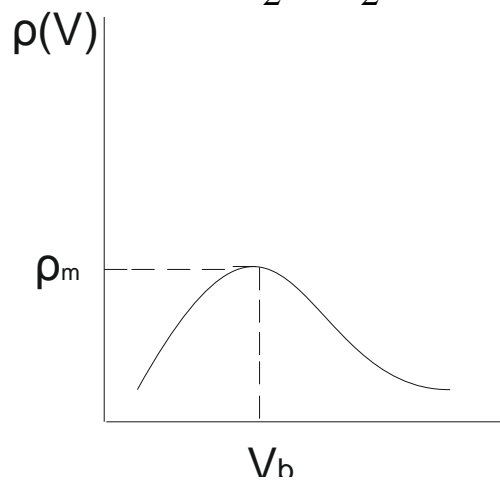


Рис. 2.1. Функція розподілу Максвелла за швидкостями.

Так як розгляданий газ складається з безструктурних одноатомних точкових молекул, що мають три ступені свободи, то, як видно з (2.22), на одну ступінь свободи приходить енергія, що дорівнює $kT/2$. Останній висновок виявляється для класичної статистики загальним положенням і формулюється, як закон про рівнорозподіл енергії за ступенями свободи. На ступінь свободи класичної системи припадає $kT/2$ енергії. Так, наприклад, молекула, що складається з двох атомів, які розташовані на незмінній відстані один від одного, має п'ять ступенів свободи, три з них відповідають поступальному рухові молекули, а інші дві пов'язані з обертальним рухом молекули. Середня енергія такої молекули дорівнює $2,5kT$. Якщо допустити, що відстань між атомами двохатомної молекули періодично змінюється, то виявиться, що на коливальний рух приходить енергія kT . Таким чином, середня енергія, що приходить на двохатомну молекулу, яка виконує коливальний рух, дорівнює $3,5kT$. Якщо молекула має r ступенів свободи, то середня енергія такої молекули дорівнює $0,5rkT$.

Приклад [2]. Показати, що розподіл Больцмана за енергією $\rho(E) = Ae^{-E/kT}$ має властивість мультиплікатності по відношенню до адитивних складових енергій.

Розв'язок. Представимо загальну енергію E , як суму $E_1 + E_2 + \dots + E_i$, тоді розподіл Больцмана можна записати у вигляді

$$\rho(E) = Ae^{-E_1/kT} e^{-E_2/kT} \dots e^{-E_i/kT}.$$

2.4. Ідеальний газ. Класична теорія теплоємності. Розподіл Больцмана

Для ілюстрації термодинамічних властивостей макросистем і приблизного опису поведінки реальних розріджених газів часто використовують ідеалізовану систему, що має найпростіші термодинамічні властивості – ідеальний газ. Ідеальний газ – це такий газ, в якому взаємодія між молекулами відсутня, а самі молекули є точковими частинками, що не мають об'єму. Реальний газ наближається до ідеального при зростанні його розрідженості.

Для ідеального газу має місце закон Джоуля, відповідно до якого енергія ідеального газу залежить тільки від температури і не залежить від об'єму, що його займає газ. Рівнянням стану ідеального газу є рівняння Клапейрона

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (2.23)$$

де p – тиск газу; V – об'єм, який займає газ; m – маса газу; μ – молярна маса; R – універсальна газова стала ($R = 8,31$ Дж/моль К).

Функцію Гамільтона системи частинок ідеального газу може бути подано у вигляді $H = \sum_{i=1}^N H_i$, де H_i – функція Гамільтона однієї частинки (2.9).

Із розподілу Гіббса у цьому випадку можна одержати одночастковий розподіл Максвелла-Больцмана (2.12)

$$\rho(r, p) = \rho\{\varepsilon(r, p)\} = a \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (2.24)$$

де

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z) - \quad (2.25)$$

енергія однієї частинки. Ймовірність того, що частинки знаходяться у точці з радіус-вектором r і мають імпульс p , визначається формулою (2.13)

$$dW(r, p) = a \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) dr dp. \quad (2.26)$$

У такому випадку, коли $U = 0$, можна одержати розподіл Максвелла за швидкостями (2.21)

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2. \quad (2.27)$$

За допомогою цієї формули визначається середня квадратична швидкість, і встановлюється середня кінетична енергія поступального руху молекули.

Теплоємність ідеального газу з N молекул може бути записана у вигляді

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = N \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v. \quad (2.28)$$

Виходячи з вище наведених положень, можна зробити висновок, що теплоємність ідеальних газів не залежить від температури і визначається структурою молекули ($C_v = \frac{r}{2} kN$, $r = 3, 5, 7$). Для одноатомних газів експериментальні значення теплоємності добре узгоджуються з теоретичними, розрахованими за формулою $C_c = \frac{3}{2} kN$. Для двохатомних газів дана теорія не співпадає з дослідом, для них теплоємність залежить від температури і лежить в межах

$$\frac{5}{2} kN < C_v < \frac{7}{2} kN. \quad (2.29)$$

При низьких температурах C_v прямує до теплоємності двохатомного газу з абсолютно жорсткими зв'язками між атомами. Коливальні рухи при цьому не виявляються. Цікавими є також дослідні дані з поведінки теплоємності двохатомного водню. При зниженні температури теплоємність може впасти до значення $1,5kN$, що дорівнює теплоємності одноатомного газу. При низьких температурах у молекул водню не проявляється не тільки коливальний рух, а й обертальний рух.

Ці експерименти показують, що закон розподілу енергії за ступенями свободи придатний тільки при досить високих температурах. При низьких температурах енергія розподіляється за ступенями свободи нерівномірно (поступальні ступені свободи збуджуються завжди; обертальні збуджуються при більш високих температурах). Таким чином, закон про рівнорозподіл енергії за ступенями свободи непридатний в області низьких температур. При низьких температурах починають виявлятися квантові ефекти. Відомо, наприклад, що енергія квантового лінійного осцилятора, тобто коливальна енергія, має вигляд

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.30)$$

де $n = 0, 1, 2, \dots$ – коливальне квантове число; ω – частота коливань; \hbar – постійна Планка.

Енергетична сходинка між квантовими рівнями E_{n1} і $E_{n2} - \Delta E = \hbar\omega$. Тому, якщо температура мала, то поглинання енергії осцилятором не відбувається ($T < \hbar\omega$).

Те ж саме можна сказати і про обертальний рух. При низьких температурах необхідно враховувати квантовий характер обертального руху

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J_r (J_r + 1), \quad (2.31)$$

де I – момент інерції молекули; $J_r = 0, 1, 2, \dots$ – обертальне квантове число.

Відстань між сусідніми рівнями енергії обертання складає $\Delta E_r = \frac{\hbar^2}{I} (J_r + 1)$.

При деякій температурі обертальний рух перестає збуджуватись ($kT < \Delta E_r$). Треба також пам'ятати, що енергетична відстань між обертальними рівнями набагато менша за енергетичну сходинку коливального рівня.

Розглянемо тепер розподіл Максвелла-Больцмана (2.26) у випадку, коли потенціальна енергія частинки у зовнішньому полі $U(r)$. Проінтегрувавши вираз (2.26) за всіма імпульсами, отримуємо ймовірність того, що частинка знаходиться у полі в точці r

$$dW(r) = \int_p dW(r, p) = \text{const} \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) dr. \quad (2.32)$$

Застосуємо цю формулу для випадку розподілу частинок у полі сили тяжіння $U = U(z) = mgz$, де z – відстань частинки від поверхні Землі. Тоді

$$dW(z) = \frac{dN(z)}{N} = \text{const} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dx dy dz. \quad (2.33)$$

Вводячи густину частинок $n(z) = \frac{dN(z)}{dx dy dz}$, одержимо розподіл частинок у залежності від z

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \quad (2.34)$$

де n_0 – густина частинок на поверхні Землі. Формула (2.34) називається розподілом Больцмана у полі сили тяжіння. Як відомо, між концентрацією частинок n і тиском P для ідеальних газів існує зв'язок $P = nkT$. Тому з (2.34) отримуємо при постійній температурі

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (2.35)$$

Приклад [8]. Знайти середню висоту повітряного стовпа над поверхнею Землі.

Розв'язок. Знаходження середньої величини визначається співвідношенням

$$z_c = z_c = \frac{\int_0^{\infty} ze^{-mgz/kT} dz}{\int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz}, \quad \int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz = -\frac{kT}{mg} e^{-mgz/kT} \Big|_0^{\infty} = \frac{kT}{mg};$$

$$\int_0^{\infty} ze^{-mgz/kT} dz = -\frac{kT}{mg} ze^{-mgz/kT} \Big|_0^{\infty} + \frac{kT}{mg} \int_0^{\infty} e^{-mgz/kT} dz = \left(\frac{kT}{mg}\right)^2.$$

Таким чином

$$z_c = \frac{\left(\frac{kT}{mg}\right)^2}{\frac{kT}{mg}} = \frac{kT}{mg} = 7,85 \text{ км.}$$

3. КВАНТОВА СТАТИСТИКА

3.1. Квантові закони бозонів і ферміонів

У класичній статистиці стан макросистеми визначається точкою у фазовому просторі, а функція розподілу – ймовірністю перебування системи у стані з даними значеннями узагальнених координат та імпульсів, що відповідають системі. Наприклад, канонічний розподіл Гіббса має вигляд

$$\rho(H(q, p), N) = A \exp\left(-\frac{H(q, p) - \mu N}{kT}\right), \quad (3.1)$$

де $q = q_1, q_2, \dots, q_s$; p_1, p_2, \dots, p_s – сукупності координат та імпульсів системи з s ступенями свободи; H – функція Гамільтона; N – повне число частинок; μ – хімічний потенціал.

У квантовій механіці через принцип невизначеності неможливо запровадити фазовий простір. Тому канонічний розподіл у квантовій статистиці за аналогією (3.1) можна представити у вигляді

$$W(E_n, N) = A \exp\left(-\frac{E_n - \mu N}{kT}\right), \quad (3.2)$$

де $W(E_n, N)$ – ймовірність того, що система, яка обмінюється з термостатом енергією і частинками, знаходиться в стані з енергією E_n та числом частинок N , $n = n_1, \dots, n_s$ – сукупність усіх квантових чисел системи.

Для ідеального газу представимо E_n у вигляді

$$E_n = \sum \varepsilon_i N_i, \quad (3.3)$$

де ε_i – енергія i -го енергетичного рівня, а N_i – число частинок на цьому рівні. При цьому враховують, що енергетичний спектр, тобто система енергетичних рівнів, для кожної частинки однаковий. У цьому випадку розподіл (3.2) можна записати у формі

$$W(E_n, N) = \prod_i W(\varepsilon_i N_i), \quad (3.4)$$

де

$$W(\varepsilon_i N_i) = A_i \exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_i) N_i}{kT}\right) - \quad (3.5)$$

ймовірність того, що на рівні ε_i знаходяться N_i частинки, при цьому $N = \sum N_i$. Оскільки на даному рівні якесь число частинок достовірне і є в наявності, то

$$\sum_{N_i=0}^N W(\varepsilon_i, N_i) = 1, \quad (3.6)$$

звідки можна визначити константу A

$$A_i = \frac{1}{\sum_{N_i=0}^N \exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_i)N_i}{kT}\right)}, \quad (3.7)$$

і розподіл (3.5) набере вигляду

$$W(\varepsilon_i, N_i) = \frac{\exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_i)N_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(\frac{(\mu - \varepsilon_i)N_i}{kT}\right)}. \quad (3.8)$$

За допомогою (3.8) визначимо середнє число частинок N_i на рівні ε_i

$$\bar{N}_i = \sum_{N_i} N_i W(\varepsilon_i, N_i). \quad (3.9)$$

Вводячи позначення $\xi = \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}$ і маючи на увазі (3.8), запишемо

$$\bar{N}_i = \frac{d}{d\xi} \ln \sum_{N_i} \exp(\xi N_i). \quad (3.10)$$

Як відомо, у квантовій механіці всі частинки підрозділяються на ферміони та бозони. До ферміонів належать частинки з напівцілим спіном, що підпорядковується принципу Паулі. Приклад ферміонів – електрони, нуклони. До бозонів належать частинки з цілим спіном. У будь-якому квантовому стані може перебувати довільне число бозонів. Приклад бозонів – фотони, α -частинки.

Розглянемо спочатку статистику ферміонів. Через принцип Паулі на кожному рівні може перебувати одна частинка або ні одної ($N_i = 0, 1$). У цьому випадку (3.10) набуває вигляду

$$\bar{N}_i = \frac{d}{d\xi} \ln \sum_{N_i} \exp(\xi N_i) = \frac{d}{d\xi} \ln(1 + e^\xi) = \frac{1}{e^\xi + 1} \quad (3.11)$$

або

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

Розглянемо тепер статистику бозонів, при цьому N_i може дорівнювати 0, 1, 2, ..., N . Звичайно число частинок у системі велике, і тому можна припустити $N \rightarrow \infty$. Тоді (3.10) набирає вигляду

$$\bar{N}_i = \frac{d}{d\xi} \ln \sum_{N_i=0}^{\infty} e^{\xi N_i}. \quad (3.12)$$

Сума в останній формулі має вигляд геометричної прогресії ($\sum q^{N_i}$, $q = \exp \xi$). Ця сума сходиться, якщо $q < 1$, при цьому

$$\sum_{N_i=0}^{\infty} q^{N_i} = \frac{1}{1-q}. \quad (3.13)$$

У даному випадку фізичний сенс має тільки сума, що сходиться для будь-яких ε_i , у тому числі і для $\varepsilon_i = 0$. Тому необхідно припустити, що для бозонів $\mu < 0$. Підставляючи (3.13) у (3.12), отримаємо $\bar{N}_i = \frac{d}{d\xi} \ln \frac{1}{1-e^\xi} = \frac{1}{e^\xi - 1}$, і отже середнє число бозонів на рівні ε_i дорівнює

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}. \quad (3.14)$$

Формули (3.11) і (3.14) дають середні числа частинок у квантовій статистиці для ферміонів та бозонів (середні числа заповнення для стислості називають квантовими розподілами). Звернемо увагу на особливості погодження квантових розподілів при $T = 0$. У випадку ферміонів $\bar{N}_i = 1$, $\varepsilon_i \leq \mu_0$; $\bar{N}_i = 0$, $\varepsilon_i \geq \mu_0$, де $\mu_0 = \mu$ при $T = 0$.

Приклад [8]. Побудувати графік залежності функції $N(\varepsilon)$ при $T = 0$ К, для випадків $\varepsilon_i \leq \mu_0$ і $\varepsilon_i \geq \mu_0$.

Для відповіді на поставлені питання визначте показник експоненти й оцініть значення функції $N(\varepsilon)$ для обох нерівностей.

4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ

4.1. Внутрішня енергія

Внутрішня енергія тіла – це енергія цього тіла за винятком кінетичної енергії тіла, як цілого, та потенціальної енергії тіла у зовнішньому полі. У поняття внутрішньої енергії включено кінетичну енергію теплового хаотичного руху молекул, потенціальну енергію взаємодії між молекулами і внутрішню молекулярну енергію.

Внутрішня енергія системи тіл U дорівнює сумі внутрішньої енергії кожного тіла U_i й енергії взаємодії між тілами. Звичайно можна нехтувати енергією взаємодії, і внаслідок цього енергія являється адитивною величиною, тобто

$$U = \sum U_i. \quad (4.1)$$

Внутрішня енергія є функцією стану. Це значить, що кожного разу, коли система знаходиться у даному стані, її внутрішня енергія приймає відповідне цьому стану значення. Під час переходу з одного стану в інший зміна внутрішньої енергії завжди дорівнює різниці її значень у цих станах незалежно від шляху, по якому здійснюється перехід із одного стану в інший. Якщо стани мають енергію U_1 та U_2 , то

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 dU. \quad (4.2)$$

Якщо шлях замкнути, то $\oint dU = 0$, отже dU – повний диференціал від U . Існують два способи передавання енергії між системою, що розглядається, та зовнішніми тілами: зі зміною зовнішніх параметрів (таких як об'єм або площа поверхні тіла) та без зміни зовнішніх параметрів.

Приклад [3]. Знайти внутрішню енергію ідеального газу як функцію температури.

Розв'язок. Теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі $C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$, $U = U_0 + \int C_V dT$. Якщо $C_V = const$, то $U = U_0 + C_V T$.

4.2. Теплота та робота

Кількість енергії, яка віддана системою зовнішнім тілам зі зміною зовнішніх параметрів, називають роботою A . Кількість енергії, що отримує система без зміни зовнішніх параметрів, називається кількістю теплоти Q . Елементарна робота й елементарна кількість теплоти позначаються відповідно δA та δQ .

При цьому $\delta A \neq dA$ і $\delta Q \neq dQ$. δA і δQ не являють собою повні диференціали яких-небудь величин. Тому, на відміну від внутрішньої енергії, не можна говорити про роботу та кількість теплоти в даному стані. Інакше кажучи, енергію у даному стані не можна поділити на механічну та теплову. Такий поділ відбувається лише тоді, коли мають на увазі зміну енергії під час переходу з одного стану системи до іншого. Цей поділ не визначається однозначно початковими та кінцевими станами тіла, а залежить від характеру процесу. Робота та кількість теплоти являються функціями не тільки початкового та кінцевого стану тіла, але й функціями процесу переходу з одного стану в інший

$$\oint \delta A \neq 0 \quad \oint \delta Q \neq 0. \quad (4.3)$$

Розглянемо процес розширення газу в циліндрі з поршнем, схематично зображеному на рис. 4.1.

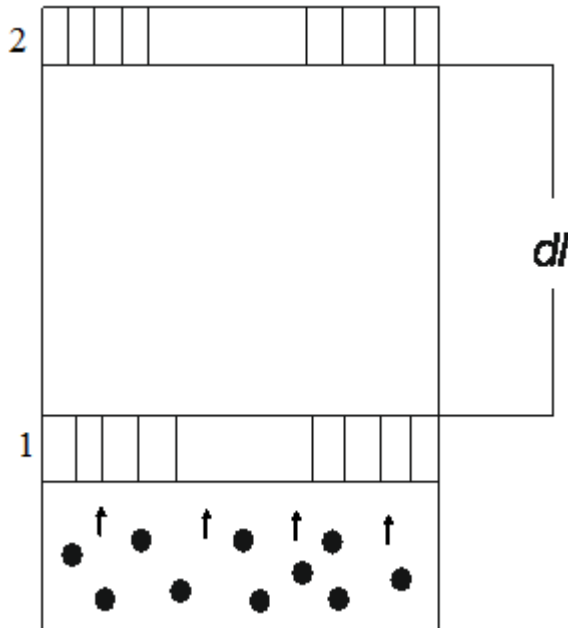


Рис. 4.1. Схема процесу розширення газу в циліндрі з поршнем.
1 – поршень у початковому положенні; 2 – поршень у кінцевому положенні.

Нехай p – тиск у циліндрі, S – площа поршня. Тоді сила тиску на поршень становить $F = pS$. Робота, що її виконує ця сила, дорівнює

$$\delta A = Fdl = pSdl = pdV, \quad (4.4)$$

де dV – зміна об'єму, що займає газ. Прийнято вважати роботу позитивною ($\delta A > 0$), якщо система виконує роботу. Прийнято вважати $\delta Q > 0$, якщо теплота передається системі.

Приклад. Тиск в ізотермічному процесі змінюється за законом $p = a/V$, знайдіть роботу, яку виконує газ при зміні об'єму від V_1 до V_2 .

Розв'язок. Запишемо елементарну роботу у вигляді $dA = pDV = a \frac{dV}{V}$.

Інтегруючи останній вираз у межах від V_1 до V_2 , маємо $A = a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = a \ln \frac{V_2}{V_1}$.

4.3. Перший закон термодинаміки

У результаті дослідів в області фізики та хімії по взаємному перетворенню теплоти в роботу було встановлено важливий закон природи – перший закон термодинаміки, відповідно до якого кількість теплоти, що передається системі, витрачається на приріст внутрішньої енергії системи та на виконану системою роботу над зовнішніми тілами

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (4.5)$$

Так як при кругових процесах $\int dU = 0$, то звідси витікає, що робота у цьому випадку може бути отримана тільки за рахунок надання системі теплоти. Круговий процес (або цикл) – обов'язковий елемент роботи теплового двигуна будь-якого типу. Тому перший закон термодинаміки може бути сформульовано у вигляді положення про неможливість створення двигуна першого роду. Неможливо створити пристрій, що діє періодично та виконує роботу без запозичення енергії з зовні. Роботу не можна ні створити з нічого (без витрати енергії), ні перетворити у ніщо (без виділення енергії).

Приклад [9]. Поясніть сенс позначень у рівнянні (4.5).

Відповідь. Кількість теплоти, отриманої системою, не є функцією стану. Це витікає з указаного рівняння: dU є повним диференціалом ($\int_1^2 dU = U_2 - U_1$ залежить від початкового і кінцевого станів системи), тоді як робота A_{12} залежить від шляху переходу, тому і кількість теплоти $Q = U_2 - U_1 + A_{12}$ теж залежить від шляху переходу, тобто Q не є функцією стану системи.

4.4. Квазістатичні процеси

Квазістатичними (або квазірівноважними) називають процеси, що протікають порівняно повільно так, що можна вважати ці процеси послідовностями рівноважних станів, що характеризуються параметрами, які повільно змінюються. При цьому у будь-який момент часу система може бути розглянута так, що вона знаходиться в рівноважному стані. Характерний час цих процесів – періоди, тривалість циклів, тривалість самих

процесів – повинен бути значно більшим за час встановлення рівноваги у системі.

У термодинаміці, залежно від умов, можна виділити ряд характерних квазірівноважних процесів: ізотермічний процес ($T = const$); ізобарний процес ($p = const$); ізохорний процес ($V = const$); адіабатний процес ($S = const$). Всі вони є окремими випадками більш загального політропного процесу, який визначається, як процес, що протікає при сталій теплоємності c . При цьому, кількість теплоти, надана системі, пропорційна підвищенню температури

$$dQ = cdT. \quad (4.6)$$

Враховуючи перший закон термодинаміки $\delta Q = dU + \delta A$, а також те, що $dU = c_v dT$, $dA = pdV$, запишемо $cdT = c_v dT + pdV$, або $(c - c_v)dT = pdV$. Поділивши почленно останнє рівняння на рівняння стану ідеального газу

($pV = RT$), отримаємо $\frac{c - c_v}{R} \frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$. Звідси, після інтегрування, маємо

$$\frac{c - c_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{або} \quad - \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{c - c_v}{R}} = \frac{V_2}{V_1}.$$

Останній вираз можна переписати у вигляді $TV^{\frac{R}{c - c_v}} = const$. Виключаючи з останнього виразу температуру, і враховуючи, що $c_p - c_v = R$, матимемо

$$PV^{\frac{c - c_p}{c - c_v}} = const. \quad (4.7)$$

Вираз (4.7) називають рівнянням політропи. Політропний процес характеризується фізичними властивостями, які є спільними для інших процесів зміни стану ідеального газу, n є показником політропи $n = (c - c_p)/(c - c_v)$. При $n = \gamma$ ($c = 0$) вираз (4.7) переходить у рівняння адіабати ($\gamma = c_p/c_v$); якщо $n = 1$ ($c = \infty$), то маємо $pV = const$ – рівняння ізотерми; при $n = 0$ ($c = c_p$) маємо $p = const$ – рівняння ізобари, при $n = \pm\infty$ ($c = c_v$) – рівняння ізохори. Для прикладу на рис. 4.2 наведено графіки ізобари, ізохори, ізотерми й адіабати.

Робота та теплота названих процесів визначається за формулами:

$$1. T = const, \quad A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad Q_{12} = A_{12}. \quad (4.8)$$

$$2. p = const, \quad A_{12} = p(V_2 - V_1), \quad Q_{12} = c_p(T_2 - T_1). \quad (4.9)$$

$$3. V = const, \quad A_{12} = 0, \quad Q_{12} = c_v(T_2 - T_1). \quad (4.10)$$

$$4. S = const, \quad A_{12} = c_v(T_1 - T_2), \quad Q_{12} = 0. \quad (4.11)$$

При цьому вважається, що $c_v = const$, $c_p = const$.

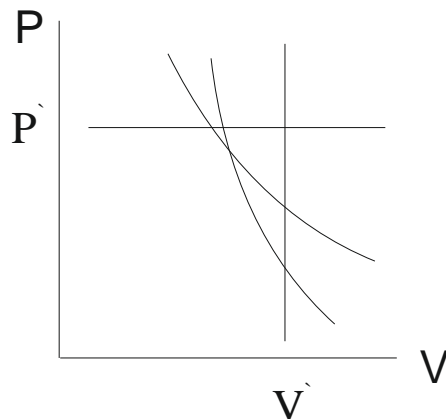


Рис. 4.2. Графіки ізопроцесів

Термодинамічні процеси можуть бути зворотними і незворотними. Якщо у результаті якогось процесу система переходить зі стану 1 у стан 2, і якщо можливо повернути систему у вихідний стан через ту ж саму послідовність станів, через яку система пройшла у прямому напрямку так, щоб у оточуючих тіл не відбулося ніяких змін, то такий процес називають зворотним. Якщо це зробити неможливо, то процес називають незворотним.

Приклад [3]. Ідеальний газ розширюється за законом $V = aP$, $a = const \geq 0$. а) Нагрівається чи охолоджується газ? б) Яка його молярна теплоємність? в) Який це процес? г) Дати графічну інтерпретацію.

Розв'язок.

а) Газ ідеальний, тому він описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона $pV = \nu RT$. З заданого зв'язку $p = V/a$ маємо $V^2/a = \nu RT$ знайдемо

$$\frac{dT}{dV} = \frac{2V}{\nu Ra} \geq 0, \text{ тобто газ нагрівається.}$$

б) Теплоємність визначається $C = dQ/dT$, $\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV$. Перший доданок в правій частині є теплоємність C_V , другий доданок дорівнює нулю. Оскільки газ ідеальний і внутрішня енергія не залежить від об'єму, тоді $C = \frac{\delta Q}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT} = C_V + p \frac{\nu Ra}{2V} = C_V + \frac{\nu R}{2}$.

в) Процес політропний.

4.5. Другий закон термодинаміки. Основна термодинамічна тотожність

Теплові двигуни

Першому закону термодинаміки не суперечать деякі явища, які ніколи не трапляються у природі. Наприклад, самочинний перехід тепла від тіла

менш нагрітого до тіла більш нагрітого. Численні досліди і спостереження привели до встановлення другого закону термодинаміки. Цей закон можна сформулювати у деяких еквівалентних твердженнях. Наведемо, поки що, два з них.

1. Круговий процес, єдиним результатом якого є створення роботи за рахунок нагрівача, є неможливим.

2. Перехід тепла від менш нагрітого тіла до більш нагрітого без будь-яких змін у оточуючих тіл неможливий.

Еквівалентність цих формулювань можна довести логічно.

Початки другого закону термодинаміки зв'язані з аналізом роботи теплових двигунів. Найпростішим, схематично, таким двигуном є так звана машина Карно. Основними елементами цієї машини є нагрівач, холодильник і робоче тіло. Нагрівач – тепловий резервуар, джерело тепла, що зберігає дану температуру T_n . Холодильник – тепловий резервуар, поглинач тепла, що також зберігає свою температуру T_x . Робоче тіло – термодинамічна система, яка може обмінюватись теплом з нагрівачем і холодильником і виконувати роботу при розширенні. Машина Карно являє собою циліндр з поршнем і робочим тілом – ідеальним газом, якому може бути передане тепло від нагрівача або забране холодильником. Машина виконує круговий процес, що складається з чотирьох послідовних зворотних процесів (рис. 4.3). Процес (1–2) – ізотермічний, робоче тіло при T_n знаходиться у контакті з нагрівачем, йому передається тепло Q_{12} і воно виконує роботу, пересуваючи поршень у циліндрі при розширенні від об'єму V_1 до V_2 . При цьому, згідно з (4.7),

$$Q_{12} = A_{12} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.12)$$

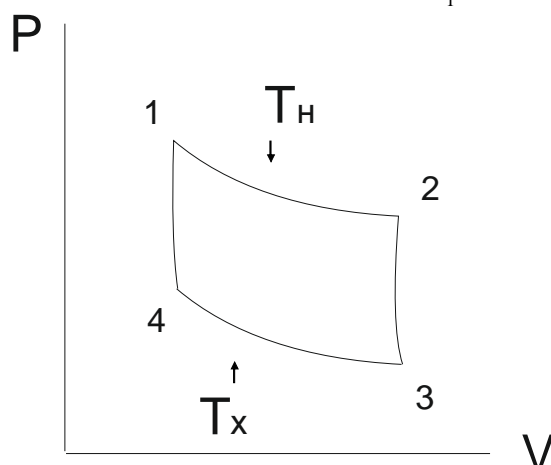


Рис. 4.3. Графік зворотних процесів

Процес (2–3) – адіабатний, теплообмін відсутній $Q_{23} = 0$. Робота, відповідно (4.11), може бути визначена формулою

$$A_{23} = c_v(T_n - T_x). \quad (4.13)$$

Процес (3–4) є ізотермічним, робоче тіло при T_x передає частину тепла під час стиснення від об'єму V_3 до V_4 холодильнику. При цьому

$$Q_{34} = A_{34} = \nu RT_x \ln(V_4/V_3). \quad (4.14)$$

Q_{34} і A_{34} – негативні, тому що тепло передається від системи до холодильника, і при стисненні робоче тіло піддається дії зовнішніх сил.

Процес (4–1) – адіабатний, $Q_{41} = 0$, $A_{41} = c_v(T_x - T_h) = -A_{23}$.

Коефіцієнт корисної дії машини η визначається, як відношення повної роботи, що машина виконує за цикл $A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}$, до теплоти Q , підведеної від нагрівача

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} < 1. \quad (4.15)$$

Таким чином, коефіцієнт корисної дії машини Карно $\eta < 1$. Виникає питання, чи не можна створити машину з $\eta = 1$? У такому випадку все тепло, передане від нагрівача до робочого тіла, перетворилося б у роботу. Робота такої машини не суперечила б першому закону термодинаміки. Така машина могла б виконувати роботу за рахунок практично невичерпних запасів внутрішньої енергії оточуючого середовища (вічний двигун другого роду). Дослідні дані показують, що вічний двигун другого роду створити неможливо. Останнє ствердження можна прийняти, як ще одне формулювання 2-го закону термодинаміки. Якщо підставити у (4.14) теплоти процесів (4.11), (4.13), то одержимо $\eta = 1 - \frac{T_x \ln(V_2/V_1)}{T_h \ln(V_3/V_4)}$. З рівнянь $pV^\gamma = const$ і $pV = \nu RT$ маємо $TV^{\gamma-1} = const$, звідси $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}$, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$ або, так як $T_1 = T_2 = T_h$, $T_3 = T_4 = T_x$, $(V_2/V_1)^{\gamma-1} = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$, отже $V_2/V_1 = V_3/V_4$ та

$$\eta = 1 - \frac{T_x}{T_h}. \quad (4.16)$$

Звідси видно, що ККД машини Карно залежить тільки від температур нагрівача та холодильника і не залежить від будови машини.

Для будь-якої іншої машини, зокрема такої, що діє за циклом з незворотними процесами, ККД η' може бути меншим за ККД машини Карно

$$\eta' \leq \eta. \quad (4.17)$$

Якщо цикл машини з ККД η' складається також з двох ізотерм і двох адіабат, як і у машини Карно, то η' може бути подано за формулою (4.15)

$$\eta' = 1 + \frac{Q_x}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_x|}{|Q_h|}, \quad (4.18)$$

де $Q_H = Q_{12}$, $Q_X = Q_{34}$. Тоді, використовуючи (4.15) і (4.17) з (4.16), одержуємо

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_X}{T_X} \leq 0, \quad (4.19)$$

де знак (=) відповідає машині, що діє за циклом із зворотними процесами, а знак (<) – за циклом із незворотними процесами.

Розглянемо тепер довільний круговий процес (рис. 4.4). Розділимо за допомогою нескінченно близьких адіабат всю площу, обмежену замкнутою кривою $M \rightarrow N \rightarrow M$, на малі площі (1, 2, 3, 4). Зважаючи на те, що адіабати (1–4) і (2–3) розташовано нескінченно близько, частки кривих $M \rightarrow N$ і $N \rightarrow M$ (1–2) і (2–4) відповідно можна замінити на ізотерми з температурами, що відповідають точкам 1 і 2 та 3 і 4. Кожна смужка (типу 1234) відповідатиме циклу Карно, і для кожної буде справедливим співвідношення (4.18), записане в елементарному вигляді

$$\frac{\delta Q_H}{T_H} + \frac{\delta Q_X}{T_X} \leq 0. \quad (4.20)$$

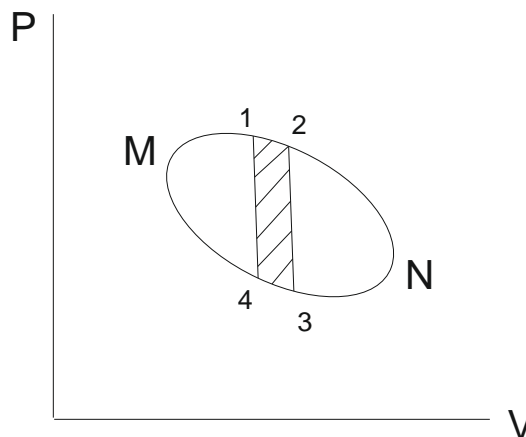


Рис. 4.4. Довільний круговий процес

Співвідношення (4.19) справедливе для будь-яких елементарних циклів. Інтегруючи за всіма елементарними циклами, отримаємо

$$\int_M^N \frac{\delta Q_H}{T} + \int_N^M \frac{\delta Q_X}{T} \leq 0. \quad (4.21)$$

Перший інтеграл – по верхньому шляху ($M \rightarrow N$), другий – по нижньому шляху ($N \rightarrow M$). Одержане співвідношення можна записати у вигляді інтегралу по замкнутому шляху ($M \rightarrow N \rightarrow M$)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (4.22)$$

Значення δQ і T потрібно брати відповідно часткам кривої ($M \rightarrow N \rightarrow M$). Знак (=) стосується зворотних процесів, знак (<) – до незворотних процесів.

З (4.22) видно, що для зворотного шляху $\oint (\delta Q/T) = 0$ і, отже, хоча δQ не є чистим диференціалом, добуток $\delta Q/T$ є повним диференціалом певної функції S , тобто

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad \oint dS = 0. \quad (4.23)$$

З (4.23) також витікає

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.24)$$

Інтеграл залежить тільки від початкового та кінцевого станів і не залежить від шляху інтегрування, якщо шлях зворотний. У загальному випадку функцію S можна записати у вигляді

$$S = S_0 + \int \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.25)$$

де S_0 – певна константа. Отримана, таким чином, функція стану S називається ентропією системи. Для незворотних кругових процесів $\oint \delta Q/T \leq 0$. Розіб'ємо

цей інтеграл на дві частини: $\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} < 0$, нехай частина шляху

(1–2) – незворотна, а (2–1) – зворотна. Тоді $\int_1^2 (\delta Q/T) + \int_2^1 dS < 0$, звідки

$S_2 - S_1 > \int_1^2 \delta Q/T$, отже у загальному випадку тепер можна записати

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.26)$$

Для елементарного процесу

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.27)$$

У зв'язку з введенням поняття ентропії можна сформулювати другий закон термодинаміки ще в одному вигляді. Для ізольованої системи існує функція стану (ентропія), яка залишається постійною, якщо у системі відбуваються зворотні процеси ($S_2 - S_1 = 0$), і збільшується, якщо

відбуваються незворотні процеси ($S_2 - S_1 > 0$). Використовуючи перший закон термодинаміки (4.6) і формулу (4.27), можна записати

$$TdS \geq dU + \delta A. \quad (4.28)$$

Цей вираз називають основною термодинамічною тотожністю. При використанні термодинамічних методів важливу роль відіграють термодинамічні функції. Для характеристики термодинамічної системи використовуються тиск p , об'єм V , температура T і ентропія S . З цих параметрів вибирають в якості незалежних дві. Одну – з набору (p, V) , іншу – з набору (S, T) . Інші дві змінних стають при цьому функціями стану від двох вибраних змінних. Якщо в якості незалежних змінних взяти S і V , то зручним для розрахунків термодинамічним потенціалом є внутрішня енергія системи, зміна якої, згідно першого закону термодинаміки, дорівнює $dU = TdS - pdV$. З цього співвідношення витікає

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (4.29)$$

При $V = const$ все підведене до системи тепло йде на збільшення внутрішньої енергії, а теплоємність при цьому дорівнює $C_V = dU/dT$.

Якщо в якості незалежних змінних взяти S і p , то для розрахунків зручно використовувати ентальпію $H = U + pV$, зміна якої, згідно першого закону термодинаміки, дорівнює $dH = TdS + Vdp$. Звідси знаходимо

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (4.30)$$

При $p = const$ маємо $dQ = dH$, тобто все підведене тепло йде на збільшення ентальпії, при цьому теплоємність $C_p = dH/dT$.

Якщо за незалежні змінні взяти T і V , то зручним для розрахунку термодинамічним потенціалом буде вільна енергія $F = U - TS$, зміна якої за першим законом термодинаміки дорівнює $dF = -SdT - pdV$. З цього співвідношення знаходимо

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4.31)$$

При $T = const$ вся робота, яка здійснюється над системою, йде на збільшення її вільної енергії.

Якщо вибирати в якості незалежних змінних T і p , зручно використати термодинамічний потенціал Гіббса $\Phi = U - TS + pV$, зміна якого має вид $d\Phi = -SdT + Vdp$, при цьому

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.32)$$

Звичайно з умови задачі ясно, які змінні треба брати в якості незалежних. Тоді інші змінні стають функціями, які знаходяться згідно (4.29) – (4.32).

Приклад [10]. Густина енергії газу є функцією тільки температури T , рівняння стану газу має вигляд $p = (1/3)u(T)$. Знайдіть функціональну залежність $u(T)$ [3].

Розв'язок. З першого закону термодинаміки $dU = TdS - pdV$ маємо

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

Оскільки $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, то $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, підставляючи в це

рівняння вираз для p , маємо $U = u(T)V$, $u(T) = \frac{1}{3}T\left(\frac{du(T)}{dT}\right) - \frac{u(T)}{3}$ або

$\frac{du(T)}{u(T)} = 4\frac{dT}{T}$, після інтегрування $u(T) = aT^4$, тобто густина енергії газу

пропорційна четвертому ступеню температури. Таким газом є фотонний газ.

4.6. Теорема Нернста, недосяжність абсолютного нуля температури

Існує ще один фундаментальний закон термодинаміки, так званий третій закон або теорема Ернста, його не можна вивести з першого або другого законів термодинаміки і тому він формулюється у вигляді окремого закону.

Ентропія всякої рівноважної системи при температурі близько абсолютного нуля перестає залежати від будь-яких термодинамічних параметрів, тому $S = S_0 = const$. При $T = 0$ S_0 можна вважати рівною нулю.

При $T \rightarrow 0$ і $S \rightarrow 0$ усі процеси одночасно й ізотермічні, й адіабатичні. Ті обставини, що нульова ізотерма ($T = 0$), згідно третього закону термодинаміки, співпадає з нульовою адіабатою ($S = 0$), приводить до висновку про недосяжність абсолютного нуля температури. Дійсно, охолодження системи здійснюється тільки за рахунок адіабатного процесу. Тому перехід з ізотерми на нескінченно малу величину температури, що відрізняється від нульової ізотерми, може бути здійснено вздовж адіабати, що лежить нескінченно близько до нульової адіабати і перетинає нульову ізотерму тільки на нескінченності. Тому не можна досягнути ні в якому кінцевому процесі абсолютного нуля температури, до нього можна лише асимптотично наближатися. Теорему Ернста одержано на підставі поведінки ряду термодинамічних величин при $T \rightarrow 0$. Зокрема, досліди показують, що

теплоємності $c_v \rightarrow 0$ і $c_p \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Це видно з формул, що визначають c_v і c_p . Так як $S = const$ при $T = 0$, то

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = 0; \quad c_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (4.33)$$

Приклад. Довести, що термічний коефіцієнт тиску речовини поблизу абсолютного нуля прямує до нуля [3].

Розв'язок. Згідно рівняння (4.31) маємо $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$. На підставі теореми Нернста маємо: $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$, де $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ – термічний коефіцієнт тиску.

4.7. Реальний газ

При зростанні густини газу його властивості починають у все більшій мірі відрізнятися від властивостей ідеального газу. Починається вплив міжмолекулярної взаємодії. Між частинками при їх зближенні діють сили відштовхування, які при подальшому зменшенні відстані сильно зростають, що вказує на те, що молекули займають певний об'єм, далі якого газ не може бути стиснено. На великих відстанях між молекулами діють сили притягування.

Щоб врахувати об'єм молекул у рівнянні Клапейрона, потрібно замінити V на $(V - b)$, де b – певна позитивна величина, що характеризує величину власного об'єму молекул. Із рівняння стану витікає

$$P = \frac{\nu RT}{V - b}. \quad (4.34)$$

Притягування між молекулами призводить до зменшення тиску газу на стінки посудини. Нехай f – сила, що діє на одну молекулу з боку іншої молекули. На межі, біля стінки посудини, на граничну молекулу з боку інших молекул, що знаходяться за умовною межею, діє сила притягування, пропорційна густині n цих молекул – fn . Оскільки граничних молекул теж n , то всі граничні молекули (в одиниці об'єму) будуть передавати стінкам посудини імпульс, менший, ніж в тому випадку, коли притягування між молекулами не враховується.

Різниці переданого імпульсу відповідає різниця тисків $\Delta P \sim fn^2$ (n молекул граничного шару взаємодіють з n молекулами приграничного шару). Зважаючи на те, що $n \sim 1/V$, маємо $\Delta P = a/V^2$, де a – деяка постійна. Тиск P ,

який існував в об'ємі газу, збільшується на ΔP за рахунок взаємного притягування і дорівнює

$$P + \Delta P = P + \frac{a}{V^2}. \quad (4.35)$$

Підставляючи в (4.34), отримуємо рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \nu RT. \quad (4.36)$$

Рівняння Ван-дер-Ваальса отримується на базі досить грубих припущень і відповідає ряду напівемпіричних рівнянь, що описують поведінку реальних газів. Рівняння (4.36) може бути одержано з розподілу Гіббса за умови $b \ll V$ і $a/V^2 \ll P$. У граничному випадку при $V \rightarrow \infty$, рівняння Ван-дер-Ваальса переходить у рівняння Клапейрона. Рівняння (4.36) призводить до цікавих наслідків, що відповідають фізичним властивостям реальних газів. Це рівняння може бути приведено до вигляду

$$V^3 - \left(b + \frac{\nu RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0. \quad (4.37)$$

Приймаючи в цьому рівнянні $T = const$, отримуємо рівняння, що визначає ізотеру Ван-дер-Ваальса. Рівняння (4.37) при заданих p і T є рівнянням 3-го ступеня відносно V , що має три корені V_1, V_2, V_3 . Тому ізотерна має максимум і мінімум (рис. 4.5). Розглянемо ізотеру

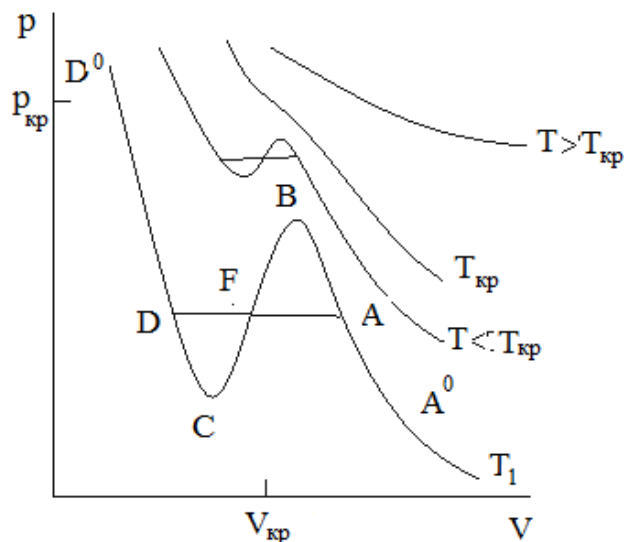


Рис. 4.5.

($A^0ABFCDD^0$). При тиску p_0 є три корені V_1, V_2, V_3 . Частина кривої (CB) відповідає неприродному ходу, коли розширення призводить до збільшення тиску. Такі явища не реалізуються в природі. Це означає, що при розширенні

речовина не може залишатися у вигляді однорідного середовища. В області від V_1 до V_2 середовище розшаровується на дві фази. Реальна ізотерма має вигляд ломаної лінії (A^0AFDD^0). Частина DD^0 – рідина, DA – двофазний стан (рідина і газ), AA^0 – газ. Частини кривої DC та BA відповідають перегрітій рідині та переохолодженому пару.

При збільшені температури область DA стягується в точку K . Ізотерма, що проходить через точку K , відповідає однофазній системі. Температура, що відповідає цій ізотермі, називається критичною. Розшарування на фази може відбуватися тільки при $T < T_K$.

Приклад [3]. Знайти внутрішню енергію одного моля реального газу.

Розв'язок. Внутрішня енергія моля ідеального газу $U_i = C_V T$, де $C_V = \frac{3}{2} RT$. Для реального газу треба враховувати потенціальну енергію взаємодії між молекулами. Додаткова енергія визначається через додатковий молекулярний тиск, який входить до рівняння Ван-дер-Ваальса, $U_p = -a/V$, стала інтегрування $C \rightarrow 0$ при $V \rightarrow \infty$. Таким чином, внутрішня енергія реального газу становить $U = U_i + U_p = C_V T - a/V$, тобто є функцією температури і об'єму.

Приклад. Яку частину об'єму скляної ампули повинен займати рідкий ефір при 20°C , щоб при його нагріванні можна було спостерігати перехід речовини через критичний стан? Для ефіру $\mu = 74$ г/моль, $\rho = 714$ кг/м³ при 20°C , $t_k = 194^\circ\text{C}$, $p_k = 35,6$ ат. [11].

Розв'язок. Критичний об'єм маси речовини в кількості $\nu = m/\mu$ молів визначається $V_k = (m/\mu)V_{0k}$. Якщо ефір, нагрітий до критичної температури T_k , знаходиться в об'ємі V , не рівному V_k , то його стан не буде критичним. У цьому випадку при досягненні температури T_k не буде зникати різниці між двома фазами, так як ще до досягнення T_k весь ефір при нагріванні поступово перейде в одну фазу (при $V > V_k$ весь ефір випарується, а при $V < V_k$ вся пара перетвориться в конденсат). Таким чином, для спостереження переходу ефіру через критичний стан необхідно, щоб при досягненні критичної температури об'єм V , що він займає, дорівнював критичному об'єму V_k ($V = V_k$). Так як у цей момент ефір буде заповнювати всю ампулу, то V є об'ємом ампули. Відношення об'єму V_p рідкого ефіру до об'єму ампули V знайдемо, враховуючи, що

$$m/V_p = \rho, V_p/V = V_p/V_k = (V_p\mu)(mV_{0k}) = \mu/\rho V_{0k}. \quad (1)$$

Величина молярного критичного об'єму виражається через відомі критичний тиск і температуру $T_k/p_k = (8a27b^2)/(27bRa) = 8b/R$; $V_{0k} = 3b = (3T_k R)/(8p_k)$. Підставляючи це значення V_{0k} до виразу (1), маємо $V_p/V = (8\mu p_k)/(3R\rho T_k) = 0,25$. Тобто, щоб спостерігати критичний стан, необхідно заповнити ампулу ефіром на чверть.

Задачі для самостійного розв'язку

1. Знайти математичну і термодинамічну ймовірність п'яти можливих розподілів чотирьох кульок у двох половинах посудини. Кульки вважати такими, що розрізняються одна від одної.
2. У посудині об'ємом V_0 міститься n молекул, обчислити ймовірність події, коли всі молекули зберуться в частині об'єму $V < V_0$.
3. Діаметр молекули азоту $d_0 = 3,1 \cdot 10^{-10}$ м, підрахуйте середнє число співударів за 1 с молекули азоту за нормальних умов.
4. Побудувати фазову траєкторію для частинки, яка вільно падає.
5. Яка частина молекул має модуль швидкості, що лежить в інтервалі $0,5v_n - v_n$?
6. На якій висоті при 0°C тиск повітря падає втричі?
7. Розрахувати середню потенціальну енергію U_c молекул ідеального газу, що знаходяться у вертикальному циліндрі висотою h .
8. Один кмоль ідеального газу при температурі $T_1 = 300$ К охолоджується ізохорно, внаслідок чого його тиск зменшується у два рази. Потім газ ізобарно розширюється так, що в кінцевому стані його температура дорівнює початковій. Зобразити процес на pV діаграмі. Обчисліть: кількість поглиненого газом тепла Q ; здійснену газом роботу A ; приріст внутрішньої енергії ΔU .
9. Ідеальна холодильна машина працює за зворотнім циклом Карно в інтервалі від -11°C до 15°C . Робота машини за цикл $A = -200$ Дж. Обчисліть: холодильний коефіцієнт ε , кількість теплоти Q_2 , яка відводиться від охолоджуваного тіла.
10. Цикл, здійснюваний одним кіломолем ідеального газу, складається з двох адіабат, ізохори й ізобари. Задано ступінь адіабатного стиснення $a = V_1/V_2$ і ступінь ізобарного розширення $v = V_3/V_2$. Показник адіабати вважати відомим. Знайдіть ККД циклу.
11. Знайти приріст ентропії ΔS при розширенні 0,5 г водню від об'єму в 1,5 л до 4,5 л, якщо процес розширення відбувається: 1) при постійному тиску; 2) при постійній температурі.
12. Знайти роботу A , що здійснює кіломель газу при ізотермічному розширенні. Відомі: температура T , початковий V_1 і кінцевий V_2 об'єми. Поправки Ван-дер-Ваальса a і b .
13. Знайти приріст ентропії ΔS кіломолю газу при ізотермічному розширенні від об'єму V_1 до V_2 , поправки a і b відомі.
14. Знайдіть для рівноважного випромінювання наступні характеристичні функції: внутрішню енергію, вільну енергію, термодинамічний потенціал, ентальпію.
15. Користуючись рівнянням Клапейрона-Клаузиса, знайдіть тиск насиченої водяної пари при 101°C . Пару вважати ідеальним газом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. http://hnpu.edu.ua/sites/default/files/files/Kaf_fizyky/Bakalavr%20Termodynamika%20i%20statystyka.pdf
2. В. Ф. Ноздрев, А. А. Синкевич. Курс статистической физики. – М., «Высшая школа», 1969. – 288 с.
3. Д. М. Мазуренко, М. М. Альперин. Задачі і вправи з теоретичної фізики. – К., «Вища школа» 1978. – 184 с.
4. М. С. Цедрик и др. Сборник задач по физике. – Минск, «Высшая школа», 1968. – 280 с.
5. А. Г. Чертов, А. А. Воробьев. Задачник по физике. – М., «Высшая школа», 1985. – 496 с.
6. А. С. Жукарев, А. Н. Матвеев, В. К. Петерсон. Задачи повышенной сложности в курсе общей физики. – М., изд. МГУ, 1985. – 200 с.
7. Ф. Рейф. Берклеевский курс физики, т. 5. Статистическая физика. – М., «Наука», 1986. – 336 с.
8. В. М. Варикаш, А. И. Болсун, В. В. Аксенов. Сборник задач по статистической физике. – Минск, «Высшая школа», 1979. – 221 с.
9. Д. В. Сивухин. Общий курс физики, т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М., «Наука». 1975. – 551 с.
10. Ф. Г. Серова, А. А. Янкина. Сборник задач по термодинамике. – М., «Просвещение», 1976. – 160 с.
11. Е. В. Фирганг. Руководство к решению задач по курсу общей физики. – М., «Высшая школа», 1978. – 352 с.
12. Булавін Л. А. Молекулярна фізика / Л. А. Булавін. – К. : Знання, 2006. – 567 с.
13. Д. М. Мазуренко, М. М. Альперин. Задачі і вправи з теоретичної фізики. – К., «Вища школа» 1978. – 184 с.
14. Вступ до статистичної фізики і термодинаміки [Текст] : навч. посібник для студ. фіз. спец. вищих навч. закл. / О. М. Єрмолаєв, Г. І. Рашба ; Харківський національний ун-т імені В.Н. Каразіна. – Х. : ХНУ, 2004. – 516 с.
15. Збірник завдань з термодинаміки і статистичної фізики : у 2 ч. / Харків. нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. Ч. 1 : Термодинаміка / [уклад.: А. Г. Гах, В. Д. Ходусов, А. С. Наумовець]. 2016. – 136 с.
16. Казанський В. Б. Статистична фізика та термодинаміка : навчальний посібник. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 140 с.
17. Казанський В. Б., Хардіков В. В. Статистична фізика та термодинаміка : навчальний посібник. – Х. : ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2013. – 292 с.
18. Основи статистичної фізики і термодинаміки [Текст] : навч. посібник для студ. фіз.-мат. спец. вищих пед. навч. закл. / Є. Ф. Венгер [и др.]. – К. : Вища школа, 2004. – 256 с.

19. Статистична фізика : навчальний посібник / В. В. Мартинюк, О. М. Жагловська. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 81 с.
20. Термодинаміка і статистична фізика (курс лекцій): навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів фізико-математичних спеціальностей. – Умань: ПП «Жовтий», 2015. – 132 с.
21. Термодинаміка і статистична фізика : зб. задач для студ. фіз. ф-ту / В. В. Дацюк, М. Ф. Ледней, І. П. Пінкевич. – К. : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2012. – 79 с.
22. Термодинаміка і статистична фізика в прикладах і задачах [Текст] : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / О. Ю. Осипов, А. М. Андрєєв ; ДВНЗ «Запорізь. нац. ун-т» МОН України. – Запоріжжя : Запорізь. нац. ун-т, 2010. – 220 с.
23. Сто задач з термодинаміки та статистичної фізики [Електронний ресурс] : навчальний посібник / О. В. Гомонай, Д. В. Філін, О. В. Кравцов ; НТУУ «КПІ». – Київ : НТУУ «КПІ», 2013. – 42 с.
24. Школа О. В. Основи термодинаміки і статистичної фізики : навч. посібник / Олександр Школа. – Донецьк : Юго-Восток, 2009. – 374 с.

Навчальне видання

Малець Євген Борисович
Масич Віталій Васильович
Сергєєв Віктор Миколайович

Конспект лекцій з дисципліни
«Статистична фізика та термодинаміка»

Навчальний посібник

Відповідальний за випуск: Масич В.В.
Комп'ютерна верстка: Кіреєва Н.Л.
Коректор:

Відповідальність за дотримання вимог академічної доброчесності несуть автори

Підписано до друку 25.04.2024. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman. Друк – цифровий. Ум. друк. арк. 2,75.
Обл.-вид. арк. 1,2. Зам № . Наклад 100 прим. Ціна договірна.

Харківський національний педагогічний університет
імені Г.С. Сковороди
Україна, 61002, м. Харків, вул. Алчевських, 29

Видавництво КП «Міська друкарня»
м. Харків, 61002, вул. Алчевських, 44.
Свідоцтво про державну реєстрацію
серія ДК № 5495 від 22.08.2017 р.
т. +38 (057) 700 48 37, +38 (066) 115 15 39. E-mail: 13druk@gmail.com