А.М. Сільвейстр, М.О. Моклюк

ТЕОРЕТИЧНА ФІЗИКА

СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ

Для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів закладів вищої освіти

Вінниця
ТОВ «Нілан-ЛТД»
2023

УДК 530.1
DOI: https://doi.org/10.31652/530.1-1-142

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

(Протокол № 7 від 22.02.2023 року).

Рецензенти:

Мельничук О.В., доктор фізико-математичних наук, професор, проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків, професор кафедри інформаційних технологій, фізико-математичних та економічних наук Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя

Кремінський Б.Г., доктор педагогічних наук, професор, начальник відділу роботи з обдарованою молоддю Державної наукової установи «Інститут модернізації змісту освіти»

Сільвейстр А.М., Моклюк М.О. Теоретична фізика: Статистична фізика та термодинаміка. Задачі та вправи: для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти. – Вінниця, ТОВ «Нілан-ЛТД», 2023.- 142 с.

В посібнику поряд з короткими фундаментальними теоретичними питаннями наведено понад 150 задач, які визначають рівень знань здобувачів освіти, згідно програми запропонованої Міністерством освіти та науки України. Завдяки підбору теоретичного матеріалу даний посібник може слугувати хорошим доповненням до більш строгих підручників з статистичної фізики та термодинаміки.

Посібник призначений для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти.

ПЕРЕДМОВА

Актуальною проблемою підготовки педагогічних кадрів є розвиток самостійності майбутніх спеціалістів. Це передбачає передусім, організацію і керівництво зустрічними зусиллями самих здобувачів освіти, а також їх підготовку до неперервної самоосвіти і самовиховання.

Принцип побудови курсу «Статистична фізика та термодинаміка» покликаний реалізувати досягнення таких суміжних курсів як «Математичний аналіз», курс загальної фізики розділ «Молекулярна фізика та термодинаміка», курс теоретичної фізики розділи «Класична механіка» та «Квантова механіка» і формувати у здобувачів освіти вміння набувати досвіду під час розв’язування задач.

Головна мета курсу «Статистична фізика та термодинаміка» – розкрити перед здобувачами освіти цілісну структуру макросвіту, спираючись на закономірності мікросвіту. Навчальні заняття з даного курсу проводяться у формі лекцій та практичних занять, під час яких здобувачі освіти повинні засвоїти сутність статистичної фізики та термодинаміки і оволодіти основними поняттями.

Зміст лекційних та практичних занять орієнтований на підготовку здобувачів освіти спеціальностей 014 Середня освіта (Фізика).

Задачник-практикум побудований на основі нині діючої програми, в якій враховано наступне:

1. Вивчаючи розділ «Молекулярна фізика і вступ до термодинаміки» курсу загальної фізики, здобувачі освіти знайомляться з основними положеннями молекулярно-кінетичної теорії і термодинаміки.

2. Між термодинамікою і статистичною фізикою існує суттєва відмінність у підході до явищ, які вони вивчають. Статистична фізика виходить із мікроскпічної структури об’єкта, уявлень про властивості і рухи частинок, з яких він складається. Термодинаміка вивчає свої об’єкти феноменологічно, цікавлячись лише їх макроскопічними характеристиками. Однак такі підходи не протирічать один одному: закони термодинаміки можуть бути теоретично обгрунтовані за допомогою методів статистичної фізики.

Для полегшення розв’язку задач до кожного розділу дається теорія. При викладенні теоретичних основ підкреслюється взаємозв’язок між формулами і законами.

В посібник включено близько 150 задач, які сприяти муть засвоєнню теоретичних взаємозв’язків здобувачами освіти і допоможуть їм оволодіти прийомами застосування фізичних законів на практиці. Під час підбору задач враховувалися такі вимоги:

1) наукова і методична направленість;
2) органічний зв’язок з теоретичним курсом;
3) доступність;
4) відображення прикладного значення теорії.

У посібнику будуть зустрічатися задачі із (*) – це задачі, які вимагаються згідно програми, тобто є обов’язковими для розв’язку. Так як більшість із них розкривають питання теоретичного характеру. До задач дані відповіді як в формульному вигляді так і в числовому.

Написання даного посібника викликано тим, що не всі теоретичні питання, які є у програмі висвітленні у одному посібнику. Тому щоб розкрити суть того чи іншого явища необхідна теоретична підготовка, а при цьому необхідно звертатися до багатьох посібників, а це потребує наявності відповідної літератури, яка за деяких причин відсутня у бібліотеках в достатній кількості. Задачі, які визначають рівень знань здобувачів освіти у більшості задачників побудовані за одним типом, або більш теоретичного плану, без будь-яких кількісних обрахунків чи навпаки. Є книги у яких задачі навіть і з розв’язками, але вони розраховані на більш підготовлених здобувачів освіти. І друга проблема – це та, що всі запропоновані програмою посібники російськомовні.

Даний задачник-практикум поєднав у собі ці нерозв’язані питання і у певній мірі розв’язав вище перераховані проблеми. У ньому наведено, той мінімальний перелік теоретичних питань, які необхідно засвоїти здобувачам освіти та задачі, розв’язок яких визначає рівень знань як теоретичного так і практичного характеру.

Теоретичні дані та більшість задач взяті з наступних посібників:

1. Василевский А.С., Мултановский В.В. Статистическая физика и термодинамика. –М.: Просвещение, 1985. – 256 с.

2. Рейф Ф. Статистическая физика. – М.: Наука, 1972. – 352 с.

3. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982. – 608 с.

4. Черниш Л.В. Основи статистичної фізики і термодинаміки. - Вінниця, 2001. – 289 с.

5. Стратонович Р.Л., Полякова М.С. Элементы молекулярной

физики, термодинамики и статистической физики. - М: Московский университет, 1981. – 175 с.

6. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. - М.: Мир, 1976. – 422 с.

7. Серова Ф.Г., Янкина А.А. Задачник-практику по теоретической физике. Статистическая физика. - М.: Просвещение, 1975. – 112 с.

8. Мазуренко Д.М. Задачі та вправи з теоретичної фізики. - К.: Радянська школа, 1958. – 102 с.

9. Біленко І.І. Фізичний словник. –К.: Вища школа, 1993. – 319 с.

10. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов ВУЗов. - М.: Наука, 1979. – 942 с.

11. Лопатинський Ш.Є., Зачек І.Р. та ін. Курс фізики. – Львів: Афіша, 2003. – 376 с.

12. Бушок Г.Ф., Венгер Є.Ф. Курс фізики. У 3 кн. Кн. 1. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка. - К.: Вища школа, 2002. – 375 с.

13. Кучерук І.М., Горбачук І.Т., Луцик П.П. Загальний курс фізики. У 3-х томах. Т. 1. Механіка, Молекулярна фізика і термодинаміка. - К.: Техніка, 1999. – 532 с.

Автори завчасно дякують читачам за всі пропозиції і зауваження, які будуть допомагати в покращенні посібника.

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ТЕРМІНИ

Статистична фізика – це наука, яка вивчає системи, що складаються з великої кількості мікрооб’єктів.

Мета статистичної фізики – вивчення процесів в макроскопічних тілах, тобто в тілах, що складаються з дуже великого числа частинок.

Основне завдання статистичної фізики - визначення усереднених параметрів системи на основі інформації про кожний мікрооб’єкт, що її утворює.

Предметом статистичної фізики є вивчення закономірностей, що характеризують поведінку і властивості тіл, які складаються із дуже великого числа нейтральних частинок (атомів, молекул) або заряджених частинок (електронів і іонів).

Класична статистична фізика – це розділ статистичної фізики, що вивчає частково ті явища і закономірності, які визначаються лише рухом частинок як цілого. В класичній статистичній фізиці для опису часової еволюції частинок макроскопічної системи використовують рівняння Гамільтона.

Квантова статистична фізика – розділ статистичної фізики, в якому вивчаються властивості систем тотожних мікрочастинок. У квантовій статистичній фізиці для опису часової еволюції частинок макроскопічної системи замість рівняння Гамільтона використовують рівняння квантової механіки. При цьому можливі два вихідні рівняння - рівняння Шредінгера і рівняння Гейзенберга.

Макроскопічна система – система, що складається з великої кількості мікрооб’єктів або частинок. (Число Авогадро $N_{\text{А}} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ є в певному розумінні, мірою великого числа частинок).

Моль – кількість речовини, в якій міститься стільки ж молекул, скільки є атомів в 0,012 кг вуглецю.

Кількість молекул у молі речовини називають *сталою Авогадро*.

Молярною масою називають масу речовини, взятої в кількості одного моля.

Ідеальний газ – це така модель газу, коли молекули або атоми вважають матеріальними точками, що не взаємодіють між собою (відсутні сили притягання і відштовхування, але співудари відбуваються по закону пружного удару) та перебувають у безладному хаотичному - тепловому русі.

Стан такого газу описують рівнянням Клапейрона-Менделєєва:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT,$$

де p - тиск газу; V - об'єм газу; T - абсолютна температура; m - маса газу; μ - молярна маса; R - універсальна газова стала.

Реальний газ – це газ, в якому враховують власний об'єм його молекул і вплив сил міжмолекулярної взаємодії.

Стан реального газу описують рівнянням Ван-дер-Ваальса:

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

де a - стала, яка залежить від інтенсивності міжмолекулярних взаємодій; b - поправка, що зумовлюється розмірами молекул газу, тобто a, b - сталі Ван-дер-Ваальса, які залежать від властивостей газу; V - молярний об'єм; $\frac{a}{V^2}$ - цей вираз враховує притягання молекул, внаслідок міжмолекулярної взаємодії, має розмірність тиску і називається *внутрішнім тиском:*

$$p_i = \frac{a}{V^2}.$$

Аддитивні термодинамічні параметри – це такі параметри величина, яких пропорційна числу частинок в системі. (Наприклад, внутрішня енергія системи $U \sim n$, $U = \frac{3}{2} nkT$, напруженість електричного поля). Аддитивні параметри називають ще *екстенсивні*.

Інтенсивні термодинамічні параметри – це параметри, які вводяться для макроскопічної системи, але не залежать від числа частинок, наприклад, температура.

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

Параметри, що визначаються розміщенням в просторі і характером руху частинок, що не належать до системи, яка досліджується, називаються *зовнішніми*. Наприклад, об'єм V – зовнішній параметр, тому що він визначається розміщенням стінок посудини (а вони не належать до системи, що досліджується), напруженість зовнішнього електричного поля $\vec{E}$, індукція зовнішнього магнітного поля $\vec{B}$.

Параметри, що визначаються характером руху і розміщенням в просторі частинок самої системи, називаються *внутрішніми*. Наприклад, густина, тиск, енергія та ін. – визначаються інтенсивністю теплового руху частинок системи.

ВСТУП

Історія розвитку молекулярно-кінетичної теорії. Феноменологічний, динамічний та статистичний методи в фізиці. Феноменологічна термодинаміка і статистична фізика. Загальність і обмеженість термодинамічного методу. Статистична фізика як основа теорії макроскопічних процесів.

Основні положення класичної молекулярно-кінетичної теорії:

1. Всі речовини складаються із дуже маленьких окремих частинок – молекул. Молекули, в свою, чергу складаються із ще менших частинок – атомів.

2. Між молекулами тіла одночасно діють сили взаємного притягання і відштовхування.

3. Молекули, що утворюють тіло, знаходяться в стані неперервного неупорядкованого руху.

Методи, що застосовуються в молекулярній фізиці: *феноменологічний, динамічний (термодинамічний), статистичний.*

1. *Феноменологічний,* або *описовий метод* (феномен від грецького означає явище) історично є першим методом вивчення теплових та інших явищ молекулярної фізики. Цей метод частково використовує термодинаміка. При використанні цього методу дослідник не вдається в сутність явища, наприклад, для нього не важливо, чи складається речовина із молекул або чогось іншого. Він розглядає найбільше число параметрів, що легко вимірюються, які описують об'єкт дослідження, що його цікавить і оперуючи цими поняттями, знаходить кількісні взаємозв'язки між ними.

2. *Динамічний* (т*ермодинамічний) метод.* Суть цього методу полягає у встановленні зв'язків між макроскопічними параметрами системи. Цей метод ніяким чином не вникає в мікроструктуру системи. Тобто не опирається на молекулярно-кінетичну теорію і отже, не може розкривати глибинні причини явища.

Перевага цього методу: відносна простота.

Основний *недолік*: обмеженість термодинаміки.

3. *Статистичний метод.* На відміну від термодинамічного цей спосіб опису системи полягає в тому, що характеристики макроскопічної системи як цілого розраховується на основі інформації про кожний мікрооб'єкт такої системи. Статистично описати ідеальний газ - це означає, що виходячи з інформації про молекулярну будову, рух молекул, їх швидкість робиться висновок

про макроскопічний параметр такого газу, наприклад, тиск. Таким чином, згідно з статистичним методом, термодинамічний параметр системи представляє собою усереднене значення відповідної йому мікроскопічної величини.

*Переваги: б*еззаперечна перевага цього методу полягає в тому, що він розглядає природу явищ виходячи із поведінки мікрооб'єктів з яких складаються макроскопічні системи.

Базуючись на атомно-молекулярному вчені статистичний метод дає можливість бачити діалектичний розвиток наших уявлень про світ, підтверджуючи тим самим його матеріальність.

Недоліки:

1. Складність.
2. Висновки статистичного методу справедливі з точністю до моделі. Якщо модель вибрана погано, то й висновки будуть невірні і чим краще вибрані моделі, тим вірніші будуть висновки.

Термодинаміка – розділ фізики, що вивчає загальні властивості макросистем і процеси, пов'язані з перетворенням енергії в таких системах.

Феноменологічна термодинаміка – це наука про умови міграції і перетворення теплоти.

Розділ 1. ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ЙМОВІРНОСТЕЙ

Випадкові події. Випадкові величини. Імовірність. Густина ймовірності. Нормування ймовірностей. Розподіл імовірностей для значень випадкової фізичної величини. Теореми додавання і множення ймовірностей. Обчислення середнього значення випадкової величини. Дисперсія. Функція розподілу ймовірностей

Точно сказати, в якому мікростані перебуває система неможливо, оскільки неможливо задати координати і імпульс частинки. Вважаючи, що кожний мікростан системи є подія випадкова будемо описувати поведінку макросистеми та її мікростану використовуючи ймовірносні закономірності.

Функція мікростану і часу записується у вигляді:

$$\rho(q,p,t) = \rho(q_1,q_2,\dots,q_s,p_1,p_2,\dots,p_s,t), \tag{1.1}$$

яка має такий фізичний зміст:

- задає густину імовірності того, що фазова точка системи в даний момент часу перебуває в околі точки фазового простору з координатами *(q, p)*;

- задає густину ймовірності того, що координати і проекції імпульсів кожної частинки лежать в межах:

$$\begin{matrix} [x_1,x_1+dx_1] & [x_2,x_2+dx_2] & \dots & [x_N,x_N+dx_N] \\ [y_1,y_1+dy_1] & [y_2,y_2+dy_2] & \dots & [y_N,y_N+dy_N] \\ [z_1,z_1+dz_1] & [z_2,z_2+dz_2] & \dots & [z_N,z_N+dz_N] \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} [p_{1x},p_{1x}+dp_{1x}] & [p_{2x},p_{2x}+dp_{2x}] & \dots & [p_{Nx},p_{Nx}+dp_{Nx}] \\ [p_{1y},p_{1y}+dp_{1y}] & [p_{2y},p_{2y}+dp_{2y}] & \dots & [p_{Ny},p_{Ny}+dp_{Ny}] \\ [p_{1z},p_{1z}+dp_{1z}] & [p_{2z},p_{2z}+dp_{2z}] & \dots & [p_{Nz},p_{Nz}+dp_{Nz}] \end{matrix} \tag{1.2}$$

- задає густину імовірності того, що фазова точка системи має координати і імпульси, що лежать в межах: $[q,q+dq],\ [p,p+dp]$.

Вказана ймовірність записується у вигляді:

$$dW(q,p,t) = \rho(q,p,t)dqdp = \rho(q,p,t)d\Gamma. \tag{1.3}$$

Тоді

$$\rho(q,p,t) = \frac{dW(q,p,t)}{dqdp}. \tag{1.4}$$

Функція $\rho(q,p,t)$ називається функцією розподілу по різним мікростанам системи і задає нам густину ймовірності різних мікростанів системи.

Імовірність попадання фазової точки в об’єм $\Delta\Gamma$:

$$W_{\Delta\Gamma} = \int_{\Delta\Gamma} \rho(q,p,t)dqdp. \tag{1.5}$$

В межах всього фазового простору від функції розподілу, тобто по всім допустимим значенням q та p ймовірність має вигляд:

$$W = \int_{\substack{\text{по всьому} \\ \text{фазовому} \\ \text{простору}}} \rho(q,p)dqdp. \tag{1.6}$$

Умова нормування функції розподілу має вигляд:

$$\int_{\substack{\text{по всьому} \\ \text{фазовому} \\ \text{простору}}} \rho(q,p)dqdp = 1. \tag{1.7}$$

Цей інтеграл дає імовірність перебування фазової точки в усьому фазовому просторі, тобто дає імовірність достовірної події і тому він дорівнює одиниці.

На далі у виразі (1.7), що виражає інтеграл по всьому фазовому просторі, не вказуватимемо границі інтегрування. Тоді вираз (1.7) прийме вигляд:

$$\int \rho(q,p)dqdp = 1. \tag{1.8}$$

Для знаходження ймовірностей широко застосовують теореми додавання і множення ймовірностей.

Теорема 1. Ймовірність наступу однієї із декількох несумісних подій дорівнює сумі ймовірностей цих подій:

$$W(C) = W(A) + W(B). \tag{1.9}$$

Теорема додавання ймовірностей справедлива тільки для несумісних подій, коли наступ однієї із них виключає наступ іншої. Прикладом є випадання того або іншого значення фізичної величини.

Теорема 2. Ймовірність одночасного наступу незалежних подій дорівнює добутку ймовірностей:

$$W(C) = W(A) \cdot W(B). \tag{1.10}$$

Теорема множення ймовірностей справедлива тільки для незалежних подій, для яких ймовірність наступу або не наступу однієї із них ніяким чином не зв'язана з наступом або з не наступом іншої. Найбільш частковий випадок її застосування – розрахунок ймовірності одночасного прояву заданих значень двох або більше фізичних величин.

Середнє значення випадкової величини визначається виразом:

$$\overline{A} = \int A(q,p) \cdot \rho(q,p) dq dp. \tag{1.11}$$

Дисперсія випадкової величини – міра розсіювання (відхилення від середнього значення) випадкових величин, дорівнює середньому квадрату відхилення величини A від її середнього значення $\overline{A}$:

$$D_A = \overline{\left(A - \overline{A}\right)^2}. \tag{1.12}$$

Вираз (1.12) використовується при опису флуктуацій, при цьому в фізиці D називають квадратичною флуктуацією $\overline{A}$.

Задачі до розділу 1

1. Пронормувати ймовірність $dW(x) = Ae^{-\alpha x}$, $0 \le x < \infty$ (при $\alpha > 0$) і обрахувати $\bar{x}$, $\overline{x^2}$ і δ_x (відносну флуктуацію).

Відповідь. $\bar{x} = \alpha \int_0^\infty x e^{-\alpha x}\, dx = \frac{1}{\alpha}$; $\overline{x^2} = \alpha \int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x}\, dx = \frac{2}{\alpha^2}$; $\delta_x = \frac{1}{\bar{x}}\sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = 1$.

2. Стан системи характеризується неперервним параметром x $(0 \le x < \infty)$ і дискретним параметром n $(n = 0{,}1)$:

$$dW_n(x) = Axe^{-\alpha x}e^{-\beta n}dx.$$

Пронормувати ймовірність і обрахувати $\bar{x}$, $\overline{x^2}$ і δ_x.

Відповідь. $A = \alpha^2\left(1 + e^{-\beta}\right)^{-1}$; $\bar{x} = \frac{2}{\alpha}$; $\overline{x^2} = \frac{6}{\alpha^2}$; $\delta_x = \frac{\sqrt{2}}{2}$.

3. Неперервна випадкова величина x $(-\infty < x < \infty)$ підлягає закону розподілу з густиною $\rho(x) = Ae^{-|x|}$. Відобразити цю величину на графіку; знайти A; $\bar{x}$; $\overline{x^2}$.

Відповідь. $A = \frac{1}{2}$; $\bar{x} = 0$; $\overline{x^2} = 2$.

4. Випадкова величина x підлягає закону розподілу, густина якого задана графічно на рисунку 1.1. Написати вираз для густини розподілу ймовірності. Знайти математичне сподівання $(\bar{x})$, а також дисперсію $D = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2}$.

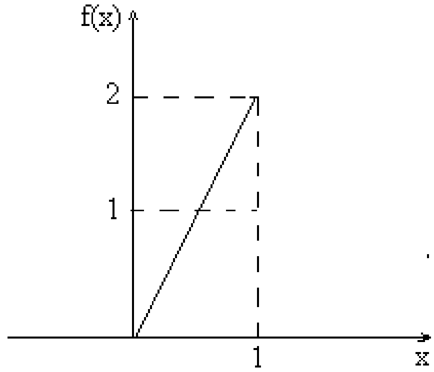


Рис. 1.1. Рисунок до задачі 4.

Відповідь. $\rho(x) = \begin{cases} 2x & \text{при } 0 < x < 1, \\ 0 & \text{поза цим інтервалом.} \end{cases}$ $\bar{x} = \frac{2}{3}$; $D = \frac{\sqrt{2}}{6}$.

5. Використовуючи загальні властивості середнього, покажіть, що дисперсія може бути обрахована за формулою:

$$\overline{(\Delta x)^2} \equiv \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2.$$

Останній вираз з справа дає простий спосіб обрахунку дисперсії. Показати також, що із першого виразу слідує загальна нерівність

$$\overline{x^2} \geq \bar{x}^2.$$

6. Автоматична телефонна станція отримує в середньому за час k викликів. Яка ймовірність того, що за дану хвилину на станцію поступить m викликів?

Відповідь. $\left(\frac{k}{60}\right)^m (m!)^{-1} e^{-\frac{k}{60}}$.

7. Нормальний закон розподілу характеризується густиною ймовірності виду:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}.$$

Визначити найбільш ймовірне значення x і показати, що функція $T \to \rho(x)$ задовольняє умові нормування.

Відповідь. $x_{\boldsymbol{H}} = 0$.

8. Набір із $n = 30$ транзисторів складається із $k = 20$ справних і $n - k = 10$ несправних елементів. Яка ймовірність послідовного виключення справного і дефектного транзисторів, якщо вони після перевірки не повертаються в початковий набір? Визначити ймовірність виключення одного справного і одного несправного транзистора при двократному випробовуванні.

Відповідь. $W(A) = \frac{k}{n} = \frac{20}{30} = 0{,}666\ldots$ - ймовірність виключення справного транзистора.

$W\left(\frac{\bar{A}}{A}\right) = \frac{n-k}{n-1} = \frac{10}{29} = 0{,}344\ldots$ - ймовірність, після того як відбулася одна подія (A - подія, що пов'язана з виключенням справного транзистора; $\bar{A}$ - подія, що пов'язана з виключенням несправного транзистора).

$W(A, \bar{A}) = W(A)W\left(\frac{\bar{A}}{A}\right) = \frac{k}{n}\frac{(n-k)}{(n-1)} = \frac{20}{30} \cdot \frac{10}{29} = 0{,}229\ldots$ - ймовірність послідовного наступу обох подій.

$W(\bar{A}) = \frac{n-k}{n} = \frac{10}{30} = 0{,}333\ldots$ - ймовірність, коли виключений несправний елемент.

$W\left(\frac{\bar{A}}{A}\right) = \frac{k}{n-1} = \frac{20}{29} = 0{,}689\ldots W(A, \bar{A}) = W(A)W\left(\frac{\bar{A}}{A}\right) = \frac{n-k}{n}\frac{k}{n-1} = \frac{10}{30} \cdot \frac{20}{29} = 0{,}229\ldots$

Ймовірність того, що при двократному випробовуванні

$$W(1,1) = 2W(A)W\left(\frac{\bar{A}}{A}\right) = \frac{2k(n-k)}{n(n-1)} = 2 \cdot \frac{20 \cdot 10}{30 \cdot 29} = 0{,}458\ldots$$

9. В корзині є 12 червоних і 8 синіх кульок. Визначити ймовірність того, що три рази підряд буде вибрана синя кулька, якщо а) вибрана кулька повертається в початковий набір, б) вибрана кулька не повертається.

Відповідь. а) $W = 0{,}064$; б) $W = 0{,}049$.

10. Яка велика ймовірність того, що із $n = 30$ чисел в $k_0 = 5$ випробовуваннях будуть вибрані не менше $k = 4$ наперед заданих числа?

Відповідь. $W = 0{,}000182$ на основі формули $W = \frac{k_0(n-k_0)(n-k)!}{n!}$.

11. Яка ймовірність випадання шістки або меншого числа при

трьох киданнях?

Відповідь. $\frac{5}{54} \approx 0{,}092.$

12. Розглянемо випадкові числа між 0 і 1. Яка ймовірність того, що рівно п'ять із десяти місць після коми зайняті числами, меншими 5?

Відповідь. $\frac{63}{256} \approx 0{,}25.$

13. Яка велика ймовірність того, що при шестикратному киданні грального кубика буде викинуто а) тільки одна шістка, б) по крайній мірі одна шістка?

Відповідь. а) $W = \binom{6}{1}\left(\frac{5}{6}\right)^5 = 0{,}402$; б) $W = 1 - \left(\frac{5}{6}\right)^6 = 0{,}665.$

14. Обрахувати ймовірність того, що із $n = 5$ новонароджених $0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5$ будуть хлопчиками. На основі багатолітніх спостережень співвідношення між числом народжених хлопчиків і дівчаток вважається рівним $106:100$.

Відповідь. $0{,}027;\ 0{,}142;\ 0{,}303;\ 0{,}321;\ 0{,}171;\ 0{,}036.$

15. Ймовірність того, що система може мати координати, які лежать в інтервалі $x,\ x+dx$ і $y,\ y+dy$, дано виразом $d\rho = Cxydxdy$, де C - нормувальний множник. Змінні x і y лежать у межах:

$$0 \le x \le a,\ 0 \le y \le b.$$

Треба: а) нормувати ймовірність; б) знайти ймовірності того, що система перебуває в областях:

1. $0 \le x \le \frac{a}{2}, \qquad 0 \le y \le \frac{b}{2};$
2. $\frac{a}{2} \le x \le a, \qquad \frac{b}{2} \le y \le b;$
3. $0 \le x \le \frac{a}{2}, \qquad \frac{b}{2} \le y \le b;$
4. $\frac{a}{2} \le x \le a, \qquad 0 \le y \le \frac{b}{2}.$

Відповідь. а) $\rho = C\int_0^a\int_0^b xydxdy = C\,\frac{a^2b^2}{4} = 1.$

Отже, $d\rho = \frac{4}{a^2b^2}xydxdy.$

б) $d\rho_1 = \frac{1}{16}$; $d\rho_2 = \frac{9}{16}$; $d\rho_3 = \frac{3}{16}$; $d\rho_4 = \frac{3}{16}.$

$d\rho_1 + d\rho_2 + d\rho_3 + d\rho_4 = 1.$

Розділ 2. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

§2.1. МАКРОСКОПІЧНИЙ І МІКРОСКОПІЧНИЙ СТАН СИСТЕМИ

Опис руху в класичній механіці. Мікро- та макроскопічні стани багаточастинкової системи. Рівноважний стан. Статистичний ансамбль систем. Фазовий простір. Густина фазових точок. Теорема Ліувілля

Під *класичною механікою* розуміють вчення про рухи макроскопічних тіл, швидкості яких малі порівняно зі швидкістю світла. В класичній механіці для опису стану системи вводять поняття фазового простору, тобто такого простору на осях якого відкладають координати і проекції імпульсу частинки.

Описати макросистему з *макроскопічної точки зору* – це означає задати термодинамічні параметри, що описують цю систему в цілому та встановити зв'язки між ними (для ідеального газу це означає, що треба задати p,V, T і рівняння стану $p = nkT$).

Описати систему з *мікроскопічної точки зору,* це означає описати стан кожної мікрочастинки, що входить до системи, тобто з класичної точки зору - треба задати координати та проекції імпульсу частинки в кожний момент часу. Коли ці величини будуть задані, то можна говорити, що задано мікростан системи.

Таким чином, для того, щоб задати *мікростан макроскопічної системи,* необхідно задати узагальнені координати та узагальнені імпульси всіх частинок системи.

$$q_i = q_i(t);\;\; p_i = p_i(t). \qquad (2.1.1)$$

Рівноважним станом називають такий стаціонарний стан, при якому незмінність системи в часі не обумовлена зовнішніми діями. *Стаціонарним* називають стан, в якому параметри системи з часом не змінюються.

Статистичний (або фазовий) ансамбль це є сукупність систем, що перебувають в різних мікростанах, але макростан яких однаковий. Статистичний ансамбль системи можна уявити собі як набір великого числа макроскопічних копій даної системи, що перебувають в різних мікростанах. При цьому окремі макростани будуть тим *стійкіші*, чим більшим числом мікростанів вони можуть бути реалізовані. Оскільки найстійкішим є стан термодинамічної рівноваги, то йому відповідає найбільше число мікростанів.

В статистичній фізиці вводиться поняття фазового або Γ – простору, як простору на осях якого відкладаємо координати і проекції імпульсу кожної частинки системи. Якщо s число степеней вільності системи, то фазовий Γ – простір $2s$-мірний.

Очевидно, якщо мікрооб'єкти вважаються матеріальними точками, то $s = 3N$, тоді фазовий простір буде $6N$ -мірний. Очевидно, що точка в фазовому просторі (фазова точка) буде нам задавати координати і проекції імпульсу кожної частинки системи. Отже, задає мікростан системи.

Тобто, мікростан системи зображається точкою в фазовому просторі, яку називають *фазовою точкою.* Рівняння фазової траєкторії відображається формулою (2.1.2)

$$\begin{cases} q_i = q_i(t) \\ p_i = p_i(t). \end{cases} \tag{2.1.2}$$

В сукупності (2.1.2) - це і є параметричне рівняння фазової траєкторії. Отже, *фазова траєкторія – це лінія, яку описує фазова точка в фазовому просторі.*

Мікростан кожної системи - копії з ансамблю зображається в фазовому просторі точкою, а *густина* таких точок в фазовому просторі позначається $\delta(q, p, t)$. Причому

$$\delta(q, p, t) \sim \rho(q, p, t), \tag{2.1.3}$$

де $\rho(q, p, t)$ - функція розподілу цієї системи по різним мікростанам, тобто густина імовірності за різними мікростанами системи.

За визначенням статистичного ансамблю:

$$\delta(q, p, t) = C \cdot \rho(q, p, t), \tag{2.1.4}$$

де C - константа.

Так як число фазових точок, кожна з яких відповідає копії з ансамблю стале, то має місце закон збереження фазових точок

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} + \underline{div}\delta\underline{\vec{v}} = 0, \tag{2.1.5}$$

де $\underline{\vec{v}} = \underline{\vec{v}}(q, p, t)$ - швидкість руху фазових точок; $\underline{div}\delta\underline{\vec{v}}$ - узагальнена дивергенція в $2s$-мірному просторі.

Вираз для теореми Ліувілля має вигляд:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \qquad (2.1.6)$$

Вираз (2.1.6) описує теорему Ліувілля. Фізичний зміст виразу (2.1.6) такий - функція розподілу вздовж фазової траєкторії *не змінюється.* Сказане означає, що є зміст шукати функцію розподілу, якщо вона незмінна на протязі її еволюції і якщо система перебуває в стані термодинамічної рівноваги.

Теореми Ліувілля має ще дещо іншу трактовку. Оскільки в околі, кожної фазової точки $\rho = const$, (якщо переміщуватись разом з нею вздовж фазової траєкторії), то густина фазових точок також не буде змінюватися. Інакше кажучи, *фазові точки переміщуються як нестислива рідина і об'єм, який вони займають з часом не змінюється, хоча форма його може бути різною.*

Важливість теореми Ліувілля в тому, що якщо буде відома імовірність перебування фазової точки в який-небудь момент часу в деякому об'ємі фазового простору, то вона буде такою ж і для іншого моменту часу. В силу цього з'являється можливість замість початкових умов, що використовувалися в механіці прийняти статистичне допущення про рівноімовірність станів, що зображаються елементами фазового простору рівного об'єму, які лежать на фазовій траєкторії.

§2.2. МІКРОСКОПІЧНИЙ ОПИС СТАНУ КВАНТОВОЇ СИСТЕМИ

Задання мікростану для квантової системи. Число квантових станів системи при заданих значеннях енергії і зовнішніх параметрів. Співвідношення неозначеностей і число квантових станів

У класичній статфізиці мікростан системи визначається з допомогою координат та проекцій імпульсів всіх частинок системи:

$$\begin{cases} q_1, q_2, \ldots, q_S \\ p_1, p_2, \ldots, p_S. \end{cases} \qquad (2.2.1)$$

Енергія E_n кожного квантового стану n залежить від значення зовнішнього параметра a, тобто $E_n = E_n(a)$. Зміна енергії E_n стану n при зміні зовнішнього параметра a на нескінченно малу величину da записується виразом:

$$dE_n = \frac{\partial E_n}{\partial a} da = A_n da. \tag{2.2.2}$$

Повне число станів $\Gamma(E)$ (серед всіх $\Omega(E, a)$ станів), енергія яких змінюється від значення, меншого E, до значення, більшого E, при нескінченно малій зміні зовнішнього параметра від a до $a + da$ записується виразом:

$$\Gamma(E) = \frac{\Omega(E, a)}{\delta E} \overline{A} da, \tag{2.2.3}$$

де $\overline{A}$ - має розмірність узагальненої сили.

З квантової механіки відомо, що не можна одночасно визначити абсолютно точно одноіменні координати та проекції імпульсів частинки, наприклад q_i та p_i (або x_i та p_{ix}). Оскільки для цих величин існує *співвідношення невизначеностей Гейзенберга*.

Тому в квантовій механіці мікростан системи задається з допомогою хвильової функції системи $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_s, t)$. Хвильова функція системи знаходиться з рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \tag{2.2.4}$$

де $\hat{H}$ - оператор Гамільтона, оператор повної енергії системи.

Співвідношення невизначеності Гейзенберга можна записати як

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h; \quad \Delta q_i . \Delta p_i \geq h. \tag{2.2.5}$$

Вираз для знаходження числа квантових станів має вигляд:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^S}. \tag{2.2.6}$$

де $d\Gamma = dq_1, dq_2, \ldots, dq_S \cdot dp_1, dp_2, \ldots, dp_S$.

Так як поступальний рух молекул ідеального газу є квазікласичним, то для одноатомного газу справедливі формули:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}; \tag{2.2.7}$$

$$\Omega = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \tag{2.2.8}$$

де Ω - число квантових станів; Γ - фазовий об'єм, що охвачує всі точки фазового простору системи; $s = 3N$ - число степеней вільності системи.

§2.3. ПОСТУЛАТ РІВНОЙМОВІРНОСТІ МІКРОСТАНІВ І ЕРГОДИЧНА ГІПОТЕЗА

Принцип рівноймовірності мікростанів з однаковою енергією. Ймовірність стану та ймовірність значення фізичної величини. Ергодична гіпотеза. Припущення про рівність середнього за часом середньому за статистичним ансамблем. Обчислення статистичного середнього за допомогою функції розподілу. Залежність функції розподілу від енергії

Статистичний ансамбль систем, які мають однакові зовнішні параметри, однакову енергію та однакове число частинок, називається *мікроканонічним ансамблем.* Очевидно, що всі ці мікростани, що лежать на поверхні постійної енергії рівноімовірні, оскільки вони усі реалізують одне і теж саме значення енергії. Отже, функція розподілу ізольованої системи, тобто густина імовірності мікростанів на поверхні повинна бути постійною, а за межами цієї поверхні вона повинна дорівнювати нулю ($\rho = 0$). Дане твердження і представляє собою *постулат рівномірності станів* вздовж поверхні однакової енергії.

У статистичній фізиці робиться припущення про те, що всі мікростани, які лежать на поверхні постійної енергії ізольованої системи, мають одну і ту ж імовірність (якщо, звичайно система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги). Це припущення також називають *ергодичною гіпотезою.*

Для довільної величини A можна записати, що A є функція мікростану системи.

$$A = A(q(t), p(t), t). \tag{2.3.1}$$

Істинне середнє значення будь-якої фізичної величини задається співвідношенням:

$$\overline{A}_\tau = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau A\big(q(t),p(t)\big)\,dt. \quad (2.3.2)$$

Математичне сподівання величини $\tilde{A}$:

$$\tilde{A} = \int A(q,p)\cdot\rho(q,p)dqdp. \quad (2.3.3)$$

Величина $\tilde{A}$ є середнє значення величини A взяте по різних значеннях. Це середнє значення фізичної величини $A(q,p)$, або середнє значення фізичної величини $A(q,p)$ по фазовому ансамблю з функцією розподілу $\rho(q,p)$.

В статистичній фізиці вводиться припущення, що носить назву ергодної, або ергодичної гіпотези. Одне з формулювань полягає в тому, *що середнє фізичної величини за часом* $\bar{A}$ *і середнє за фазовим ансамблем* $\tilde{A}$ *рівні.* Строго кажучи ергодна гіпотеза недоведена.

Отже, сприйняття ергодичної гіпотези, дає можливість розрахувати середнє значення фізичної величини, що характеризує систему, але й для цього необхідно знати функцію розподілу $\rho(q,p)$.

Вираз який показує залежність функції розподілу від енергії має вигляд:

$$\ln\rho = \alpha + \beta\cdot H(q,p), \quad (2.3.4)$$

де α - аддитивна константа;

β - деяка константа, яка є однаковою для всіх членів ансамбля.

Як видно з виразу (2.3.4), функція розподілу ізольованої системи повністю визначається тільки одним інтегралом руху – інтегралом повної енергії системи. Тобто, якщо буде відома повна енергія системи, то можна знайти функцію розподілу системи.

Вираз (2.3.4) ще можна записати так:

$$\rho(q,p) = \rho\big(H(q,p)\big). \quad (2.3.5)$$

Задачі до розділу 2

1*. Знайти рівняння фазової траєкторії: а) для точки, що виконує гармонічні коливання вздовж осі Ox за законом $x = a \ \cos \ \omega t$; б) для точки, що вільно падає в однорідному полі тяжіння.

Відповідь. а) еліпс $\frac{p^2}{m^2 a^2 \omega^2} + \frac{x^2}{a^2} = 1$;

б) парабола $p = -m\sqrt{2g(h-x)}$ (вісь напрямлена вверх, h - початкова висота, g - прискорення сили тяжіння).

2*. Знайти об'єм фазового простору, що відповідає всім можливим станам релятивістського руху вільної матеріальної точки, при енергіях, що не перевищують ε.

Відповідь. $g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{\varepsilon^2}{c^2} - m^2 c^2\right)^{\frac{3}{2}}$.

3*. Знайти число квантових станів фотону в інтервалі енергій від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Відповідь. $d\xi(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} d\varepsilon$.

(Враховано дві можливі орієнтації спіну).

4*. Знайти об'єм фазового простору, що приходиться на один квантовий стан одномірного гармонічного осцилятора.

Відповідь $\tau = \frac{2\pi\hbar}{1 - \frac{\hbar\omega}{2\varepsilon}}$.

При $\varepsilon >> \hbar\omega \quad \tau \approx 2\pi\hbar$.

5*. Показати, що найбільш ймовірним є стан газу з рівномірним розподілом частинок по двох половинах об'єму.

Відповідь. $W(n) = C_N^n \frac{1}{2^N} = \frac{N!}{n!(N-n)!2^N}$.

Цей вираз має максимум при $n = \frac{N}{2}$.

6. Що таке фазова точка, фазова траєкторія, фазовий простір?

7. Скільки вимірів має фазовий простір частинки, яка має три степені вільності?

8. Як розуміти твердження: фазові точки неперервно заповнюють

фазовий простір?

Відповідь. Це означає, що координати та імпульси системи змінюються при переході від однієї точки до другої неперервно і при цьому незалежно одні від одних.

9. Матеріальна точка масою m починає рухатися вздовж прямої лінії з положення $x_0 = 0$ з постійною швидкістю $v_0 > 0$.

Нарисувати фазову траєкторію системи і зобразити на ній мікростани системи в кінці кожної секунди.

Відповідь. Пряма лінія $x = \frac{p_0}{m} t$, де p_0 - імпульс, $p_0 = mv_0$.

10. Матеріальна точка масою m рухається рівномірно з положення $x = x_0$ з сталою швидкістю $v = v_0$.

Зобразити її фазову траєкторію і вказати на ній мікростан системи в кінці кожної секунди.

Відповідь. Пряма лінія $x = x_0 + \frac{p_0}{m} t$.

11. Матеріальна точка масою m починає рухатися вздовж прямої лінії з положення $x_0 = a$ з постійною швидкістю $v_0 < 0$.

Нарисувати фазову траєкторію системи і зобразити на ній мікростани системи в кінці кожної секунди.

Відповідь. Пряма лінія $x = a - \frac{p_0}{m} t$.

12. Матеріальна точка починає рухатися по інерції між двома абсолютно пружними стінками перпендикулярно до їх поверхні.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо відомо, що удар між точкою і стінками являється абсолютно пружним і миттєвим.

13. Матеріальна точка починає рухатися по інерції між двома абсолютно пружними стінками перпендикулярно до їх поверхні.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо відомо, що удар між точкою і стінками являється не абсолютно пружний, але миттєвий.

14. Матеріальна точка починає рухатися по інерції між двома абсолютно пружними стінками перпендикулярно до їх поверхні.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо відомо, що удар між точкою і стінками являється абсолютно пружний, але не миттєвий.

15. Матеріальна точка починає рухатися по інерції між двома абсолютно пружними стінками перпендикулярно до їх поверхні.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо відомо, що удар між точкою і стінками являється не абсолютно пружний і не миттєвий.

16. Матеріальна точка рухатися вздовж осі Ox під дією сили F з положення x_0 і υ_0, $x_0 \neq 0, \upsilon_0 \neq 0$.

Знайти її фазову траєкторію.

Відповідь. Верхня частина параболи, що починається на перетині координат p_0, x_0: $x = x_0 - \frac{p_0^2}{2m^2a} + \frac{p^2}{2m^2a}$.

17. Матеріальна точка маси m починає рухатись з положення $x = x_0$ з початковою швидкістю υ_0 з прискоренням a. Накреслити фазову траєкторію і зобразити мікростан системи в кінці кожної секунди. Вказати на фазовій траєкторії напрям руху:

1) $x_0 > 0;\ \upsilon_0 > 0;\ a > 0.$
2) $x_0 > 0;\ \upsilon_0 > 0;\ a < 0.$
3) $x_0 > 0;\ \upsilon_0 < 0;\ a > 0.$

Відповідь. Параболи $x = x_0 - \frac{p_0^2}{2m^2a} + \frac{p^2}{2m^2a}$.

18. Нарисувати фазову траєкторію лінійного гармонічного осцилятора масою m з частотою руху ω.

Відповідь. Еліпс $\frac{x^2}{x_0^2} + \frac{p^2}{p_0^2} = 1$.

19. Матеріальна точка падає вільно з висоти h без початкової швидкості на пружну поверхню.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо удари між точкою і поверхнею являються пружні і миттєві.

Відповідь. Парабола $h = h_0 - \frac{p^2}{2m^2g}$.

20. Матеріальна точка падає вільно з висоти h без початкової швидкості на пружну поверхню.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо удар між точкою і поверхнею не являється абсолютно пружним.

Відповідь. Параболи $h = h_0 - \frac{p^2}{2m^2g}$.

21. Матеріальна точка падає вільно з висоти h з початковою швидкістю υ_0 на пружну поверхню.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо удар між точкою і поверхнею являється пружній і миттєвий.

Відповідь. Парабола $h = h_0 + \frac{p_0^2}{2m^2 g} - \frac{p^2}{2m^2 g}$.

22. Матеріальна точка падає вільно з висоти h з початковою швидкістю υ_0 на пружну поверхню.

Нарисувати фазову траєкторію, якщо удар між точкою і поверхнею являється абсолютно пружній але не миттєвий.

Розглянути випадки $\upsilon_0 > 0$; $\upsilon_0 < 0$.

Відповідь. Замкнуті параболи $h = h_0 + \frac{p_0^2}{2m^2 g} - \frac{p^2}{2m^2 g}$.

23. Маємо статистичний ансамбль матеріальних точок, що рухаються по інерції. Причому цей ансамбль характеризується функцією розподілу $\rho(x, p_x) = const$.

Довести на прикладі теорему Ліувілля, тобто показати, що величина деякого об'єму Γ_0, зайнятого фазовими точками ансамблю з часом не змінюється (див. рис. 2.1).

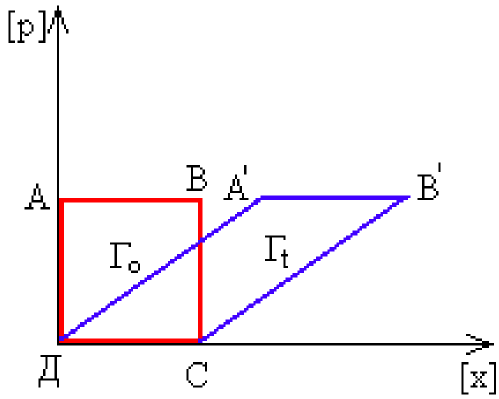
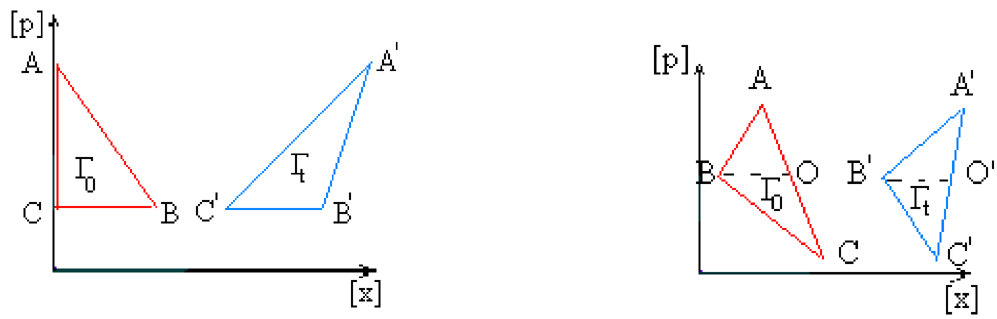


Рис. 2.1. Рисунок до задачі 23.

24. Довести теорему Ліувілля для ансамблю матеріальних точок, що рухаються по інерції, якщо об'єм Γ_0, має наступний вигляд (рис. 2.2):

а) б)



в) г)

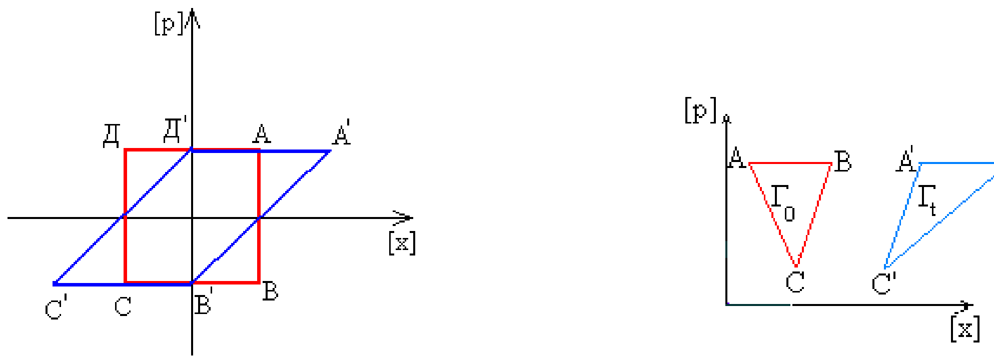


Рис. 2.2. Рисунки до задачі 24.

25. Довести теорему Ліувілля для випадку статистичного ансамблю матеріальних точок, що вільно падають в полі тяжіння Землі з різними початковими швидкостями (див. рис. 2.3).

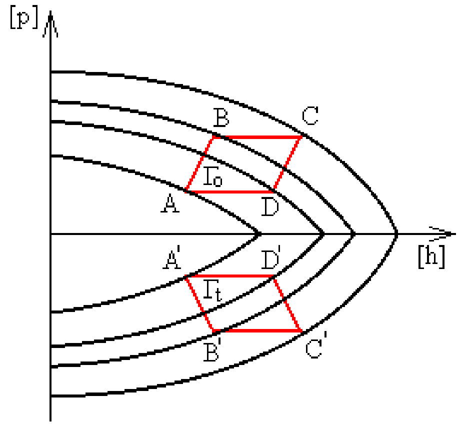


Рис. 2.3. Рисунок до задачі 25.

26. При відсутності будь-яких зовнішніх сил всі положення будь-якої молекули газу, що займає об'єм V є рівноймовірними. Виходячи з цього, знайти ймовірність перебування однієї з молекул у певному об'ємі V_1, що є частиною об'єму V.

Відповідь. $\rho = \frac{V_1}{V}$.

Розділ 3. СТАТИСТИЧНІ РОЗПОДІЛИ

§3.1. МІКРОКАНОНІЧНИЙ РОЗПОДІЛ

Ізольована система. Мікроканонічий розподіл густини ймовірності. Термодинамічна ймовірність або статистична вага макростану системи. Статистичний зміст ентропії

Під *ізольованою системою* ми розуміємо систему, яка не обмінюється з навколишнім середовищем ні енергією, ні частинками (масою) речовини чи поля.

$$\rho(q,p) = \begin{cases} const, & \text{якщо } \; E \le H(q,p) \le E + \Delta E, \\ 0, & \text{якщо } \; H(q,p) < E; \;\; H(q,p) > E + \Delta E. \end{cases} \quad (3.1.1)$$

Вираз (3.1.1) називається *мікроканонічним розподілом.* Його фізичний зміст полягає в тому, що функція розподілу $\rho(q,p)$ дає густину імовірності того, що фазова точка системи лежить в околі певного мікростану $[q, q + dq]$; $[p, p + dp]$.

Мікроканонічний розподіл можна записати у вигляді:

$$\rho(q,p) = C \cdot \delta(H(q,p) - E), \quad (3.1.2)$$

де C - константа нормування.

Константа C знаходиться з умови нормування мікроканонічного розподілу

$$C \cdot \int \delta(H(q,p) - E) \cdot dqdp = 1. \quad (3.1.3)$$

Розв’язавши рівність (3.1.3), знайдемо константу нормування C

$$C = \frac{1}{\Omega(E)}, \quad (3.1.4)$$

де Ω - це об’єм кільця.

Таким чином *нормований мікроканонічний розподіл* має такий вигляд:

$$\rho(q,p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(H(q,p) - E). \quad (3.1.5)$$

Термодинамічною ймовірністю макроскопічного стану називається величина, що дорівнює числу мікростанів системи (необов'язково рівноважної) під дією, яких даний мікростан здійснюється. Термодинамічну ймовірність позначають W_T.

$$W_T = \Omega, \tag{3.1.6}$$

де Ω - число мікростанів, яке ще називають статистичною вагою макростану системи.

Для класичної області мірою термодинамічної ймовірності є фазовий об'єм $\Delta\Gamma$, що відповідає певній неперервній множині мікростанів класичної системи, що пов'язані з даним макростаном. Тобто

$$\Delta W_T = \Delta\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{3.1.7}$$

Поняття *ентропії* строго можна ввести лише для ізольованої макроскопічної системи, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Таким чином, поняття ентропії є виключно *статистичним поняттям,* тобто таким, яке можна застосовувати лише для системи, що складається з дуже великого числа частинок. Оскільки число можливих рівноважних мікростанів W завжди більше одиниці, то і ентропія системи теж завжди додатна.

§3.2. КАНОНІЧНИЙ РОЗПОДІЛ ГІББСА

Квазізамкнена система. Канонічний розподіл Гіббса. Вивід канонічного розподілу з мікроканонічного. Вивід канонічного розподілу з принципу максимуму ентропії. Термодинамічний зміст параметрів канонічного розподілу. Канонічний розподіл в квантовій і класичній статистиках. Межі застосування класичного розподілу. Квазікласичне наближення

Квазізамкнена система – це термодинамічна система, в якій обмін енергією між нею і зовнішнім середовищем настільки малий або ним можна знехтувати.

Статистичний ансамбль систем, що перебувають в термостатах називаються *канонічним ансамблем Гіббса.* Зауважимо, що найсерйозніша ідеалізація полягає в тому, що система і термостат обмінюються тільки енергією, а не частинками.

Принцип максимуму ентропії, тобто зміна ентропії в довільному рівноважному процесі дорівнює

$$dS = k\left[\left(\frac{\partial}{\partial U}\ln W\right)_a dU + \left(\frac{\partial}{\partial a}\ln W\right)_U da\right]. \qquad (3.2.1)$$

Повна енергія системи в термостаті і термостата:

$$H(q,p,Q,P) = H_C(q,q) + H_T(Q,P) + U_{Вз}(q,p,Q,P), \quad (3.2.2)$$

де $H_C(q,p)$ - функція Гамільтона системи; $H_T(Q,P)$ - функція Гамільтона термостата; $U_{Вз}(q,p,Q,P)$ - енергія взаємодії системи і термостата.

Системи для яких у балансі енергій великої системи можна знехтувати енергією взаємодії, перейшовши при цьому від співвідношення (3.2.2) до співвідношення (3.2.3) називаються *квазінезалежними*.

$$H(q,p,Q,P) = H_C(q,q) + H_T(Q,P). \qquad (3.2.3)$$

Отже, систему в термостаті можна вважати квазінезалежною і для неї можна отримати функцію розподілу. Функція розподілу для системи в термостаті має вигляд:

$$\rho(q,p) = \frac{1}{Z}\cdot e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}}. \qquad (3.2.4)$$

Фізичний зміст функції розподілу $\rho(q,p)$ (канонічний розподіл Гіббса) такий:

1. $\rho(q,p)$ дає густину імовірності того, що фазова точка в термостаті має координати, що лежать $[q, q+dq]$; $[p, p+dp]$.

2. Дає густину імовірності того, що фазова точка системи лежить в околі qp.

3. Функція розподілу дає густину імовірності того, що серед систем канонічного ансамблю є система, фазова точка якої лежить в околі qp.

4. Дає густину імовірності того, що координати та проекції імпульсів кожної частинки системи в термостаті лежать в певних

межах:

$$
\begin{array}{ccccc}
[x_1, x_1 + dx_1] & [x_2, x_2 + dx_2] & \dots & [x_N, x_N + dx_N] \\
[y_1, y_1 + dy_1] & [y_2, y_2 + dy_2] & \dots & [y_N, y_N + dy_N] \\
[z_1, z_1 + dz_1] & [z_2, z_2 + dz_2] & \dots & [z_N, z_N + dz_N]
\end{array}
\tag{3.2.5}
$$

$$
\begin{array}{ccccc}
[p_{1x}, p_{1x} + dp_{1x}] & [p_{2x}, p_{2x} + dp_{2x}] & \dots & [p_{Nx}, p_{Nx} + dp_{Nx}] \\
[p_{1y}, p_{1y} + dp_{1y}] & [p_{2y}, p_{2y} + dp_{2y}] & \dots & [p_{Ny}, p_{Ny} + dp_{Ny}] \\
[p_{1z}, p_{1z} + dp_{1z}] & [p_{2z}, p_{2z} + dp_{2z}] & \dots & [p_{Nz}, p_{Nz} + dp_{Nz}]
\end{array}
$$

Умова нормування канонічного розподілу Гіббса:

$$
\frac{1}{Z}\int e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}}dqdp = 1, \tag{3.2.6}
$$

де Z - статистична сума (статистичний інтеграл), що знаходиться з умови нормування канонічного розподілу Гіббса:

$$
Z = \int e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}}dqdp. \tag{3.2.7}
$$

Квантовий канонічний розподіл Гіббса має вигляд:

$$
W_n = \frac{1}{Z_{KB}} \cdot e^{-\frac{E_n}{\Theta}}. \tag{3.2.8}
$$

Величину Z_{KB} називають *квантовою статистичною сумою,* або просто *статистичною сумою*. Вона враховує всі квантові закономірності в системі.

Фізичний зміст квантового канонічного розподілу Гіббса (3.2.8) полягає в тому, що він дає імовірність попадання фазової точки системи в термостаті в будь-який мікростан з енергією E_n.

Класичний розподіл (3.2.4) має обмежене застосування. В цьому він поступається строгим квантовим співвідношенням. Але квантові обрахунки за квантовими формулами бувають дуже складними. При цьому в конкретних розрахунках нерідко застосовуються наближені квазікласичні вирази.

З врахуванням квантування фазового простору та квантової нерозпізнаності мікрочастинок статистичний інтеграл набуде вигляду:

$$Z = \frac{1}{N!\,h^S}\int e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}}\,dqdp. \qquad (3.2.9)$$

Вираз (3.2.9) дає статистичний інтеграл в *квазікласичному наближені*.

Середнє значення фізичної величини L з урахуванням квантування фазового простору та принципу квантової нерозпізнаності мікрочастинок записується у вигляді:

$$\overline{L} = \frac{1}{ZN!}\int L(q,p)\cdot e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}}\cdot\frac{dqdp}{h^S}. \qquad (3.2.10)$$

§3.3. ВЕЛИКИЙ КАНОНІЧНИЙ РОЗПОДІЛ

Квазізамкнена система із змінним числом частинок. Великий канонічний розподіл. Вивід канонічного розподілу із принципу максимуму ентропії. Термодинамічний зміст параметрів великого канонічного розподілу

Статистичний ансамбль, що обмінюється не тільки енергією, але й частинками називається *великим канонічним ансамблем Гіббса.* Дуже часто число частинок системи є змінним параметром і саме така ситуація є найбільш фізично реальною. Тобто, у цих випадках мають справу з системою із змінним числом частинок. Щоб задати мікростан такої системи, треба вказати не тільки координати та проекції імпульсів всіх частинок системи (q,p) а і число частинок N. Функція розподілу для такого ансамблю має такий вигляд:

$$\rho_N(q,p) = C\cdot e^{\frac{\mu N - H_N(q,p)}{\Theta}}, \qquad (3.3.1)$$

де C - константа; N - повне змінне число частинок, що є в системі; $H_N(q,p)$ - повна енергія, коли в ній N частинок; μ - хімічний потенціал системи.

Великий канонічний розподіл Гіббса (3.3.1) дає густину ймовірності того, що серед систем великого канонічного ансамблю є система, число частинок в якій N і її фазова точка лежить в околі точки з координатами (q,p).

Якщо замість константи нормування C ввести деяку іншу постійну величину Ω, згідно із співвідношенням

$$C = e^{\frac{\Omega}{\Theta}}, \tag{3.3.2}$$

то тоді для великого канонічного розподілу Гіббса отримаємо такий вираз:

$$\rho_N(q,p) = e^{\frac{\Omega + \mu N - H_N(q,p)}{\Theta}}. \tag{3.3.3}$$

Умова нормування великого канонічного розподілу Гіббса буде мати наступний вигляд:

$$C \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{\frac{\mu N - H_N(q,p)}{\Theta}} dq dp = 1. \tag{3.3.4}$$

Задачі до розділу 3

1*. Записати класичний канонічний розподіл для ідеального газу. Дослідити вигляд розподілу поблизу точки максимуму.

Відповідь. $f(E) = const\ E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}}$.

Розподіл поблизу точки максимуму E_0 буде записаний у вигляді $f(E) \approx const\ e^{-\frac{(E=E_0)^2}{2kTE_0}}$.

2*. Знайти значення чисел n в стані рівноваги. Якщо макросистема складається з N незалежних підсистем. Квантові стани підсистем позначаються індексом i.

Відповідь. $n_i = const\ e^{-\beta \varepsilon_i}$.

Це є не що інше, як канонічний розподіл.

3. Обчислити константу нормування C мікроканонічного розподілу.

Відповідь. $C = \frac{1}{\Omega(E)}$.

4. Показати, що середнє значення функції Гамільтона дорівнює енергії $\overline{H(q,p)} = E$.

5. Розрахувати константу нормування великого канонічного розподілу Гіббса.

Відповідь. $C = e^{-e^{\frac{\mu}{\theta}}\frac{V}{h^3}(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}}$.

6. Розрахувати дисперсію енергії ідеального газу, що перебуває в рівновазі з термостатом

$$D(\varepsilon) = \frac{\sqrt{\overline{\left(\varepsilon - \bar{\varepsilon}\right)^2}}}{\bar{\varepsilon}}.$$

Функція розподілу по енергії має вигляд:

$$\rho(\varepsilon) = C\ e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}.$$

Відповідь. $D(\varepsilon) = \frac{\theta}{\bar{\varepsilon}}\sqrt{\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\theta}}$. Для ідеального газу $D(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{\sqrt{N}}$.

7. Розрахувати статистичний інтеграл Z для ідеального газу, що займає об'єм V і складається з N частинок.

Відповідь. $Z = V^N(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}N}$.

8. Функція розподілу по енергіям для ідеального газу знаходиться в рівновазі з термостатом і має вигляд:

$$\rho(\varepsilon) = C\ e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}$$

Знайти нормуючу сталу C і обчислити середню енергію системи, скориставшись для цього функцією Ейлера

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t}\,t^{x-1}dt,$$

а властивість функції така:

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x).$$

Відповідь. $C = \frac{1}{\theta^{\frac{3}{2}N}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}$. $\qquad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}NkT.$

9. Обчислити найбільш імовірнісну енергію ідеального газу, який перебуває в рівновазі з термостатом.

Скористатись функцією розподілу по енергії

$$\rho(\varepsilon) = C\ e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}E^{\frac{3N}{2}-1}.$$

Відповідь. $E = \frac{3}{2} NkT$.

10. Вивести канонічний розподіл Гіббса із загальної формули мікроканонічного розподілу, вважаючи, що в якості термостату виступає: 1) сукупність N лінійних осциляторів; 2) сукупність N частинок ідеального газу. При виведенні врахувати, що відношення

$$\frac{E_0}{N} \simeq \frac{E'}{N} = const \text{ при } N \to \infty,$$

де E_0 і E' - енергія замкнутої системи і енергія термостата відповідно. Показати, що кінцевий результат не залежить від вибору термостата.

Відповідь. $f(E) = Ae^{-\frac{E}{kT}}$, де A - постійна, що визначається умовою нормування.

11. Знайти положення $E_{\text{Н}}$, ширину ΔE, $\left(\frac{\Delta E}{E_{\text{Н}}}\right)$ і висоту $\rho_{\max}$ максимуму густини ймовірності $\rho(E)$ канонічного розподілу Гіббса для системи з великим числом невзаємодіючих частинок N.

Вказівка. Скористатися виразом для густини ймовірності у вигляді

$$\rho(E) = Be^{-\frac{E}{kT}} E^{\frac{3N}{2}-1}.$$

Для отримання кінцевого результату застосувати формулу Стірлінга

$$N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

Відповідь. $E_{\text{Н}} = \left(\frac{3}{2}N - 1\right) kT$; $\Delta E \simeq 2\sqrt{\frac{2}{\frac{3}{2}N-1}}\, E_{\text{Н}}$; $\frac{\Delta E}{E_H} \simeq \frac{4}{\sqrt{3N}}$.

$$\rho_{\max} = \frac{1}{\left(\frac{3}{2}N-1\right)!} \frac{\left(\frac{3}{2}N-1\right)^{\frac{3}{2}N-1}}{e} \frac{1}{kT} \simeq \frac{1}{kT}.$$

12. Показати, що канонічний розподіл Гіббса для систем з дуже великим числом частинок ($N \to \infty$) переходить в мікроканонічний.

Відповідь. $\lim\limits_{N\to\infty} \left[e^{\frac{\psi - E}{kT}} \Omega(E)\right] \to \delta(E - E_0)$, де $\Omega(E)$ - число різних мікростанів з заданою енергією E.

Розділ 4. ОСНОВНІ ЗАКОНИ І МЕТОДИ ТЕРМОДИНАМІКИ

§4.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинамічні системи, параметри і рівновага. Температура, нульове начало термодинаміки. Гомогенні і гетерогенні системи. Рівноважні і нерівноважні процеси. Внутрішня енергія системи. Робота і теплота. Термічне і калоричне рівняння стану

Статистична термодинаміка – це розділ статистичної фізики, основним завданням якого є обгрунтування законів термодинаміки з допомогою основних принципів статистичної фізики.

Термодинамічна система – фізична система, яка складається з величезної кількості частинок. Термодинамічна система підлягає законам термодинаміки.

Термодинамічний, або макроскопічний параметр системи – це така величина, що описує стан системи в цілому (для ідеального газу p,V,T).

Стан термодинамічної рівноваги:

1. Це такий стан, в який рано, чи пізно приходить система, що представлена сама собі.
2. Це такий стан в якому відсутні потоки енергії, тепла, маси, заряду і так далі.

Простою будемо називати таку термодинамічну систему, для якої зовнішній параметр a збігається з об'ємом V. Тоді для такої системи залежність буде мати вигляд:

$$\overline{L} = \overline{L}(\Theta, V, N). \qquad (4.1.1)$$

Температура – термодинамічний параметр стану макросистеми. Це величина, яка характеризує систему в стані термодинамічної рівноваги. З двох контактуючих систем температура більша в тієї системи, від якої теплота переходить до іншої. Тобто температура є мірою нагрітості тіла.

Нульове начало термодинаміки. Якщо дві системи знаходяться в тепловій рівновазі з третьою системою, то вони будуть в тепловій рівновазі одна з одною. Це твердження дуже важливе, так як завдяки йому можливе застосування термометра і на ньому заснована концепція температурного параметру, що характеризує макроскопічні системи.

Гомогенна система – це система всередині якої немає поверхонь розмежування її макрочастин.

Гетерогенна система – неоднорідна система, однорідні компоненти (фази) якої чітко відділяються поверхнями поділу.

Переходи, які відбуваються настільки повільно, що відхиленнями від рівноважного стану в будь-який момент можна знехтувати, навиваються *квазістатичними* або *рівноважними.* Тобто *квазістатичні (рівноважні) процеси* - це такі процеси, в ході яких система послідовно проходить через ряд рівноважних станів.

Якщо швидкість процесу набагато більша, ніж швидкість відновлення рівноважного стану $(\upsilon >> \upsilon_0)$, то процес називається *нестатичним* або *нерівноважним.* Більшість природних процесів проходить з нескінченною швидкістю і тому є нестатичними, нерівноважними.

Внутрішня енергія – енергія термодинамічної системи, яка є функцією її стану. Якщо зміна внутрішньої енергії в елементарному процесі буде залежати від $d\Theta$ і da, а значить буде повним диференціалом, то вона буде рівна dU. *Елементарним процесом* називається такий процес, в якому всі n зовнішніх параметрів змінюються на нескінченно малі величини da_i. Якщо система буде здійснювати перехід між макростанами із значеннями термодинамічних параметрів (Θ_1, a_1) та (Θ_2, a_2), то зміна внутрішньої енергії в цьому процесі може бути записана у вигляді:

$$\Delta U_{12} = \int_{(\Theta_1, a_1)}^{(\Theta_2, a_2)} dU = U(\Theta_2, a_2) - U(\Theta_1, a_1). \qquad (4.1.2)$$

Таким чином, зміна внутрішньої енергії залежить від параметрів початкового та кінцевого станів системи і не залежить від параметрів проміжних станів, через які проходить система в даному процесі або, як кажуть, не залежить від «форми шляху переходу», тобто є *функцією стану системи* (це є наслідок того, що dU - повний диференціал). Зауважимо, що в статистичній термодинаміці, крім внутрішньої енергії, важливу роль відіграють і інші функції стану, наприклад, вільна енергія, ентропія тощо.

Будь-який спосіб зміни внутрішньої енергії, що пов’язаний із зміною зовнішніх параметрів системи, називається *роботою.*

$$\delta W = \sum_{i=1}^{n} \overline{A_i} da_i, \qquad (4.1.3)$$

де $\overline{A_i} = \overline{A_i(\Theta, a)}$ і є вже усередненим, тобто макроскопічним параметром. Видно, що вираз (4.3) не містить диференціалу $d\Theta$, а отже, (4.3) не буде повним диференціалом функції, що залежить від параметрів стану Θ та a. Таким чином, елементарна робота не являється повним диференціалом. Звідси, як наслідок, випливає те, що робота, яку виконує система при переході між станами (Θ_1, a_1) та (Θ_2, a_2), залежить не тільки від параметрів початкового та кінцевого станів, а й від параметрів всіх проміжних станів. Тобто можна сказати, що робота, яку виконує система, залежить від «форми шляху переходу». Тому кажуть, що *робота є функцією процесу*.

Спосіб передачі енергії, що не пов'язаний із зміною зовнішніх параметрів системи, називається *теплообміном* або *теплопередачею.* Кількісна характеристика цієї зміни називається *кількістю теплоти*. Очевидно, що в елементарному процесі кількість теплоти не буде повним диференціалом (оскільки не буде залежати від зміни зовнішніх параметрів системи).

Всі величини, які в елементарних процесах не є повними диференціалами, ми будемо записувати з допомогою символу δ (а не d), наприклад, робота в елементарному процесі буде записуватись у вигляді δW, а кількість теплоти - δQ. Таким чином, терміни «робота» і «теплота» служать для того, щоб вказати спосіб переходу енергії від одних тіл до інших. Тому зрозуміло, що δW і δQ є характеристиками процесу, що виконується системою або, як кажуть, є *функціями процесу*.

Термічне рівняння стану має вигляд:

$$A = A(a,\ T), \qquad (4.1.4)$$

де A - узагальнена сила; a - зовнішній параметр системи; T - температура.

Рівняння записане для внутрішньої енергії у вигляді:

$$U = U(a,\ T) \qquad (4.1.5)$$

називається *калоричним рівнянням стану*. Для ідеального газу це рівняння має вигляд

$$U = C_V T, \tag{4.1.6}$$

де C_V - теплоємність системи при постійному об'ємі.

§4.2. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Рівняння першого закону термодинаміки. Теплоємності і теплоти ізотермічних змін зовнішніх параметрів. Загальний вираз для зв'язку між теплоємностями при сталому тиску і сталому об'ємі. Основні термодинамічні процеси (ізотермічний, адіабатичний і політропний) та їх рівняння. Зв'язок між коефіцієнтами пружності і теплоємностями

Рівняння для першого закону термодинаміки записується у вигляді:

$$dU = \delta Q - \delta W, \tag{4.2.1}$$

де dU - внутрішня енергія системи; δQ - кількість теплоти; δW - виконана робота в елементарному процесі.

Вираз (4.2.1) описує *перший закон термодинаміки для елементарних процесів*. Зауважимо, що перший закон термодинаміки відображає закон збереження енергії в застосуванні до теплових процесів. Фізична суть виразу (4.2.1) може бути сформульована так*: в той час, коли кількість теплоти δQ і виконана робота δW в елементарному процесі є неповними диференціалами, їх різниця є повним диференціалом функції стану – внутрішньої енергії dU.*

$$\Delta U_{21} = U(\Theta_2, a_2) - U(\Theta_1, a_1) = \int\limits_{(1\ell 2)} \delta Q - \int\limits_{(1\ell 2)} \delta W = Q_{1\ell 2} - W_{1\ell 2}, \tag{4.2.2}$$

де $\int_{(1\ell 2)} \delta Q = Q_{1\ell 2}$ - кількість теплоти, отримана системою при переході із стану з параметрами (Θ_1, a_1) в стан (Θ_2, a_2), по «траєкторії переходу» $\boldsymbol{\ell}$; $\int_{(1\ell 2)} \delta W = W_{1\ell 2}$ - робота, виконана системою в тому ж процесі.

Вираз (4.2.2) описує *перший закон термодинаміки для* *скінченного процесу.*

$$\oint \delta Q = \oint \delta W, \tag{4.2.3}$$

де $\oint \delta Q$ - це кількість теплоти, яку система отримує в замкнутому процесі; $\oint \delta W$- сумарна робота, яку виконує система в замкнутому процесі.

Вираз (4.2.3) описує *перший закон термодинаміки для замкнутих процесів*. Оскільки в замкнутому процесі $\oint dU = 0$ (тобто система повертається в початковий стан).

З виразу (4.2.3) видно, що в замкнутому процесі система виконує роботу за рахунок притоку теплоти, і якщо система в такому процесі не отримує теплоти, то і не виконує роботи, тобто коли $\oint \delta Q = 0$, то і $\oint \delta W = 0$.

Пристрій, який здійснює замкнуті процеси і виконує роботу без притоку теплоти ззовні, називається *вічним двигуном першого роду*. Звідси випливає ще одне формулювання першого закону термодинаміки (для замкнутих процесів): *вічний двигун першого роду створити неможливо*.

Запишемо поведінку *теплоємності* і *теплоти* при ізотермічних змінах зовнішніх параметрів:

1. Нехай процес є ізотермічним, тобто $dT = 0$ і система отримує кількість теплоти $\delta Q > 0$, але одночасно при цьому розширюється, виконуючи роботу, то теплоємність системи $C = +\infty$.
2. Процес є ізотермічним, $dT = 0$, але над системою (газом) виконується робота і система одночасно віддає кількість теплоти $\delta Q < 0$ холодильнику, то теплоємність системи $C = -\infty$.

У статистичній фізиці найчастіше користуються теплоємністю при сталому тиску C_P та при сталому об'ємі C_V. Вираз для теплоємності при сталому об'ємі ($V = const$), тобто для простої системи, коли всі $a_i = 0$ має вигляд:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{4.2.4}$$

де ∂U - зміна внутрішньої енергії системи; ∂T - зміна температури.

Вираз для теплоємності при сталому тиску ($p = const$), тобто для простої системи, коли всі $a_i = 0$ має вигляд:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \tag{4.2.5}$$

де ∂H - зміна ентальпії системи.

Зв'язок між молярними теплоємностями встановлює добре відоме з курсу загальної фізики *рівняння Роберта Майєра*:

$$C_p^{\text{мол}} = C_V^{\text{мол}} + R, \tag{4.2.6}$$

де $R = 8{,}31 \ \frac{\text{Дж}}{\text{К·моль}}$ - універсальна газова стала.

Якщо можливий безперешкодний теплообмін системи із зовнішнім середовищем, тобто $dT = 0$, то процес, що проходить при таких умовах називається *ізотермічним*. Якщо теплообмін із зовнішнім середовищем відсутній, тобто $\delta Q = 0$, то процес називається *адіабатичним*. Процеси, що займають проміжне положення між цими крайніми випадками, що нездійсненні на практиці, називаються *політропними*. Це процеси, при яких відбувається частковий теплообмін із середовищем. На діаграмі pV політропа займає проміжне положення між ізотермою і адіабатою. Політропний процес описується згідно рівняння:

$$pV^n = const, \tag{4.2.7}$$

де p - тиск; V - питомий об'єм; n - показник політропи.

Інші газові ізопроцеси випливають з політропного процесу як окремі випадки: при $n = \infty$ процес буде *ізохорним*, при $n = 0$ - *ізобаричним*, при $n = 1$ - *ізотермічним*, при $n = \frac{c_p}{c_V}$ - *адіабатним*. Політропний процес в ідеальному газі характеризується сталим співвідношенням між приростом внутрішньої енергії газу і виконаною зовнішньою роботою. Політропний процес використовують у термодинаміці і теплотехніці.

Для простої системи другі похідні від внутрішньої енергії U дають можливість визначити теплоємність C_V та коефіцієнт адіабатичного стиску β_S (або модуль адіабатичного стиску $K_S = \frac{1}{\beta_S}$):

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} \quad ; \tag{4.2.8}$$

$$\beta_S = -\frac{1}{V_O} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \tag{4.2.9}$$

або

$$\beta_S = \frac{1}{V_O} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S}; \tag{4.2.10}$$

$$K_S = \frac{1}{\beta_S} = V_O \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S. \tag{4.2.11}$$

Другі похідні від функції F для простої системи дають можливість визначити теплоємність C_V та коефіцієнт стисливості β (або ізотермічний модуль пружності $K_T = \frac{1}{\beta}$):

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V; \tag{4.2.12}$$

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V_0 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}. \tag{4.2.13}$$

Другі похідні від термодинамічного потенціалу Гіббса Φ для простої системи дають теплоємність C_P та коефіцієнт стисливості β_T:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_p; \tag{4.2.14}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}\right)_T. \tag{4.2.15}$$

Для простої системи другі похідні від ентальпії H виражаються через теплоємність C_P та коефіцієнт адіабатичного стиску β_S, або модуль адіабатичного стиску $K_S = \frac{1}{\beta_S}$:

$$C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p}; \tag{4.2.16}$$

$$K_S = -\frac{V_0}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S}. \tag{4.2.17}$$

§4.3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Вихідне формулювання другого закону термодинаміки. Оборотні і необоротні процеси. Ентропія і абсолютна температура. Термодинамічна шкала температур. Специфічність теплоти як форми енергії. Основне рівняння термодинаміки для рівноважних процесів. Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану. Зростання ентропії при дифузії газів і парадокс Гіббса. Другий закон термодинаміки для нерівноважних процесів. Закон зростання ентропії. Цикл Карно і теореми Карно

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \tag{4.3.1}$$

Співвідношення (4.3.1) є математичним виразом для *другого закону термодинаміки для квазістатичних процесів*.

Фізичний зміст співвідношення (4.3.1) такий: відомо, що кількість теплоти δQ, *яку* отримує система в елементарному процесі, не є повним диференціалом, а це означає, що при переході системи з одного стану в інший різними «шляхами», тобто, реалізуючи кожного разу різні послідовності проміжних станів, кількість теплоти δQ, яку отримує система в елементарному процесі, буде різною на кожному такому шляху. А вираз (4.3.1) показує, що величина $\frac{\delta Q}{T}$ вже не залежить від вибору проміжних станів, оскільки є повним диференціалом деякої функції стану - *ентропії.* Тому можна сказати, що другий закон термодинаміки стверджує, що існує деяка функція стану системи - ентропія, повний диференціал якої дорівнює $\frac{\delta Q}{T}$.

$$S(\Theta_2, a_2) - S(\Theta_1, a_1) = \int_{(\Theta_1, a_1)}^{(\Theta_2, a_2)} \frac{\delta Q}{T}. \qquad (4.3.2)$$

Вираз (4.3.2) описує другий закон термодинаміки для скінченних квазістатичних процесів.

Для замкнутих процесів:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \qquad (4.3.3)$$

Оскільки в замкнутому процесі$\oint dS = 0$. Співвідношення (4.3.3) описує *другий закон термодинаміки для замкнутих квазістатичних процесів.*

У відповідності з цим, всі процеси які відбуваються з макроскопічними тілами, прийнято поділяти на *необоротні* та *оборотні.*

Необоротними називають такі процеси, під час протікання яких ентропія всієї замкнутої системи зростає і які не можуть відбуватися в протилежному напрямку, коли система проходить через ті ж самі мікростани, але в зворотному порядку.

Оборотні процеси - це такі процеси, під час яких ентропія всієї замкнутої системи залишається постійною і які проходять в прямому та зворотному напрямку.

Зрозуміло, що повністю оборотний процес є фізичною ідеалізацією. Всі реальні процеси в природі можуть бути оборотними лише з тією чи іншою ступінню точністі.

Ентропією називається функція S стану системи, диференціал якої в елементарному оборотному процесі дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти, наданої системі до абсолютної температури (див. вираз (4.3.1)). Ентропія є *мірою інформації* системи і *мірою хаосу* (тобто невпорядкованості). Зростання ентропії призводить до зменшення інформації про мікростан системи, при цьому максимальна ентропія відповідає мінімальній інформації.

Вираз (4.3.4) показує зв'язок ентропії з мірою хаосу:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\left(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2}\right), \quad (4.3.4)$$

де V - об'єм. Коли зростає об'єм при цьому збільшується невизначеність координат частинок і зростає ентропія системи; T - температура системи. Коли вона зростає, то при цьому збільшуються невизначеності проекцій імпульсів частинок – ентропія зростає; N - число частинок в системі; $\frac{N}{V}$ - концентрація газу, що залишається постійною.

Другий закон термодинаміки дозволяє встановити *абсолютну шкалу температур,* що не залежить ні від властивостей термометричної речовини, ні від вибору термометричного параметра. Температуру, що виміряна за такою температурною шкалою, називають *абсолютною температурою.*

Абсолютна температура як і ентропія системи є чисто статистичною величиною і має зміст лише в застосуванні до рівноважних макроскопічних систем.

Всі макроскопічні системи мають властивість знаходитися або не знаходитися в рівновазі одна з одною при вказаних умовах. Виникає необхідність охарактеризувати стан термодинамічних систем специфічною величиною, яка і отримала назву *термодинамічної температури.*

Якщо покази термометра залежать як від вибору параметра, так і від вибору термометричної речовини, то введена таким чином температурна шкала є *відносною температурною шкалою.* Широке застосування має шкала Кельвіна

$$T = t + 273{,}15\ \text{К}, \quad (4.3.5)$$

де t - температура по шкалі Цельсія (рівномірна шкала, в якій значення $0\ ^\circ\text{C}$ приписується льоду, що розтає, а значення $100\ ^\circ\text{C}$ воді, що кипить при нормальному атмосферному тиску).

Можна побудувати багато різних відносних температурних шкал. Так, наприклад, відомими є температурні шкали Реомюра та Фарангейта.

Як відомо, зміна внутрішньої енергії системи може відбуватися і без зміни зовнішніх параметрів, тобто без виконання роботи. Досвід показує, що система може отримувати та віддавати енергію і при постійних зовнішніх параметрах. Такий спосіб передачі енергії від системи до системи називається *теплопередачею* або *теплообміном*. Кількість енергії, яка передана внаслідок теплообміну, називається *теплотою*.

Основне рівняння термодинаміки для рівноважних процесів має вигляд:

$$dU = TdS - \delta W. \qquad (4.3.6)$$

Вираз (4.3.6) навивають *основною термодинамічною тотожністю,* оскільки він має значно ширший зміст, ніж (4.3.1), оскільки в ньому вже введено поняття ентропії та температури. Крім того, з нього можна отримати співвідношення для багатьох термодинамічних функцій.

Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану полягає в тому, що вони виражають внутрішні параметри термодинамічної системи, які знаходяться в рівноважному стані і залежать лише від її зовнішніх параметрів та температури:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \qquad (4.3.7)$$

Згідно з статистичним означенням ентропія буде *максимальною в рівноважному стані,* а це значить, що в будь-якому *нерівноважному стані ентропія буде меншою*, ніж в стані термодинамічної рівноваги. *Парадокс Гіббса* полягає в тому, що при змішувані тотожних газів ентропія змішування дорівнює нулю.

$$dS_C > \frac{\delta Q_H}{T}. \qquad (4.3.8)$$

Це співвідношення описує *другий закон термодинаміки для нестатичних процесів в ізольованих системах*.

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} < 0. \qquad (4.3.9)$$

Вираз (4.3.9) є *нерівність Клаузіуса,* яка виражає *другий закон термодинаміки для нестатичних процесів у випадку неізольованих систем.* Якщо ж можна вважати, що під час процесу температура змінюється неперервно, то нерівність Клаузіуса можна записати у вигляді:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0. \tag{4.3.10}$$

Другий закон термодинаміки говорить про не можливість повного перетворення всієї отриманої кількості теплоти в роботу. Таким чином, неможливо здійснити замкнутий процес, в якому система одержала б певну кількість теплоти і повністю перетворила б її в роботу.

Пристрій, який здійснює замкнуті процеси і всю отриману кількість теплоти перетворює в роботу, називається *вічним двигуном другого роду.* Тому другий закон термодинаміки для замкнутих процесів можна сформулювати так: *вічний двигун другого роду створити неможливо*.

У зв’язку з тим, що замкнута система спонтанно, в силу теплового руху, приходить до рівноважного стану, то ентропія нерівноважних систем у процесі встановлення рівноваги зростає. Це твердження називається *законом зростання ентропії.* Зміст ентропії, як параметра стану системи, в тому і полягає, що ентропія характеризує «ступінь нерівноважності» системи. При цьому відхилення від рівноваги буде тим більшим, чим меншим буде значення ентропії у порівнянні з її значенням в стані термодинамічної рівноваги.

Закон зростання ентропії має статистичну (ймовірносну) природу, і з урахуванням всього сказаного його можна сформулювати так: ентропія ізольованої системи, яка перебуває, в стані термодинамічної рівноваги, з переважною імовірністю залишається сталою та максимальною. Якщо ж ізольована система перебуває в нерівноважному стані, то в наступні моменти часу її ентропія буде з переважною ймовірністю зростати до тих пір, поки система не перейде в стан термодинамічної рівноваги з максимальним значенням ентропії.

Круговий процес, що складається з двох ізотермічних процесів та двох адіабатичних, отримав назву *циклу Карно.* Коефіцієнт корисної дії циклу Карно описується виразом:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \tag{4.3.11}$$

де Q_1 - кількість теплоти нагрівника; Q_2 - кількість теплоти переданої холодильнику.

Вираз (4.3.11) можна записати ще й так:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \tag{4.3.12}$$

де T_1 - температура нагрівника; T_2 - температура холодильника.

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{4.3.13}$$

або

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{4.3.14}$$

Вирази (4.3.13) та (4.3.14) відображають *теорему Карно*. Словами вона може бути представлена у вигляді двох положень: коефіцієнт корисної дії всіх рівноважних машин Карно однаковий і залежить лише від температури нагрівника і холодильника; коефіцієнт корисної дії нерівноважної машини Карно завжди менший коефіцієнта корисної дії рівноважної машини Карно, що працює в тому ж інтервалі температур.

§4.4. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Хімічна спорідненість. Формулювання третього закону термодинаміки. Недосяжність абсолютного нуля. Виродження

ідеального газу

Під *хімічною спорідненістю* розуміють можливість компонентів системи вступати один з одним в реакцію. Мірою хімічної спорідненості для реакції, що протікає а системі, температура і об'єм якої незмінні є зміна ΔF ізохороно-ізотермічного потенціалу системи в процесі реакції:

$$\Delta F = F - F_{\text{вих.}} \tag{4.4.1}$$

Відповідно для реакції, що протікає при постійній температурі і постійному тиску, мірою хімічної спорідненості є зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу:

$$\Delta \Phi = \Phi - \Phi_{\text{вих.}} \tag{4.4.2}$$

В стані хімічної рівноваги F (при $T, V = const$) і Φ (при $T, p = const$) повинні мати мінімуми. При цьому вільна реакція в системі можлива тільки в тих випадках , коли $\Delta F < 0$ (при $T, V = const$) і $\Delta \Phi < 0$ (при $T, p = const$).

При наближенні абсолютної температури до нуля ентропія довільної рівноважної системи прямує до нуля, тобто,

$$\lim_{T \to 0} S(T) = 0. \tag{4.4.3}$$

Пізніше було показано, що цей результат безпосередньо випливає з квантової статистики, а саме з квантування фазового простору. Його сучасна назва – *теплова теорема Нернста.*

Наслідки теплової теореми Нернста:

1. Недосяжність абсолютного нуля температури.
2. При $T \to 0$ теплоємності при сталому об'ємі C_V, та при сталому тиску C_P будь-якої системи прямують до нуля, тобто

$$C_V(0) = 0,\ C_P(0) = 0. \tag{4.4.4}$$

3. При $T \to 0$ коефіцієнт теплового розширення буде зменшуватись до нуля, так що

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \text{ за } T = 0. \tag{4.4.5}$$

Недосяжність абсолютного нуля є одним із наслідків теореми Нернста. Охолодження будь-якого тіла відбувається або шляхом теплообміну, або за рахунок виконання додатної роботи. Якщо охолодити систему до температури, нижчої за ту, яку мають всі тіла, що оточують, то подальше зниження температури можливе за рахунок роботи. Найбільш ефективне вистигання буде при рівноважному адіабатичному процесі.

Виродженими ідеальними газами називаються відхилення від властивостей звичайних газів, що викликане квантовими властивостями системи частинок. Виродження газів стає суттєвим при дуже низьких температурах і великих густинах.

$$T_{\text{В}} = \frac{h^2 n_0^{\frac{2}{3}}}{2\pi m k}, \tag{4.4.6}$$

де h - стала Планка; n_0 - число молекул в 1 см^3 газу (концентрація газу); m - маса молекули; k - стала Больцмана.

§4.5. МЕТОДИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Метод циклів. Метод термодинамічних потенціалів. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Термодинамічні потенціали ідеального газу. Термодинамічні потенціали систем із змінним числом частинок. Хімічний потенціал. Недоліки термодинамічного методу опису процесів

Цикл, замкнений процес – термодинамічний процес, після закінчення якого система повертається до початкового стану. Цикл здійснюється робочим тілом між системою, яка надає йому теплоти (нагрівник), і системою, яка забирає невикористану частину теплоти (холодильник). Цикли поділяються на *прямі* і *оборотні*. Наслідком *прямого циклу* є одержання корисної роботи за рахунок теплоти. Такий цикл на pV - діаграмі здійснюється за годинниковою стрілкою. При *оборотному циклі* робота системи буде від’ємною. Машина, яка здійснює прямий цикл, називається *тепловою машиною*, а оборотний *холодильною*.

Крім методу циклів, дослідження термодинамічних систем проводять ще методом термодинамічних потенціалів, або характеристичних функцій, який базується на основній термодинамічній тотожності:

$$dU = TdS - \delta W. \tag{4.5.1}$$

Метод термодинамічних потенціалів полягає у використанні властивостей повного диференціала термодинамічних функцій, що дозволяє отримати рівняння, які пов'язують різні термодинамічні характеристики системи і є необхідними для вивчення різних термодинамічних процесів та явищ.

Суть методу термодинамічних потенціалів пояснимо на прикладі простої системи. Для неї основна термодинамічна тотожність має вигляд:

$$dU = TdS - pdV. \tag{4.5.2}$$

Це рівняння пов'язує п'ять термодинамічних параметрів: U, T, S, p та V. А для визначення стану простої системи достатньо лише двох термодинамічних параметрів. Тому, якщо з цих п'яти величин вибрати дві як незалежні змінні і знайти відповідну їм характеристичну функцію, то з її допомогою можна буде легко знайти і інші термодинамічні параметри системи. Зазначимо, що вибір незалежних змінних можна зробити різними способами в залежності від умов конкретної термодинамічної задачі. Отримані при цьому термодинамічні потенціали задовольняють таким умовам:

1) термодинамічні потенціали, як правило, є адитивними і однозначними функціями стану системи;

2) похідні від термодинамічного потенціалу за незалежними змінними мають простий фізичний вміст (тобто вони дорівнюють іншим термодинамічним параметрам системи - саме в цьому розумінні термодинамічні потенціали називають *характеристичними функціями*);

3) при певних умовах зменшення термодинамічного потенціалу буде визначати роботу системи;

4) коли система перебуватиме в стані термодинамічної рівноваги, то термодинамічні потенціали при цьому прийматимуть екстремальні значення.

Вирази (4.5.3) та (4.5.4) є рівняннями *Гібсса-Гемгольца*і:

$$F = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (4.5.3)$$

$$\Phi = H - TS = H + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (4.5.4)$$

Вирази найуживаніших термодинамічних потенціалів (характеристичних функцій) записуються наступним чином: *вільна енергія системи:*

$$F = U - TS. \quad (4.5.5)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса:

$$\Phi = F + pV. \quad (4.5.6)$$

Ентальпія:

$$H = U + pV. \quad (4.5.7)$$

Термодинамічні потенціали із змінним числом частинок:

$$dU = TdS - pdV - \sum_{s=1}^{'n} A_i da_i + \mu dN, \quad (4.5.8)$$

де штрих в сумі $\sum_{s=1}^{'n} A_i da_i$ означає, що з неї виключено роботу по розширенню газу.

З цього виразу видно, що внутрішня енергія як характеристична функція залежить від сукупності власних параметрів (S, V, a, N), тобто

$$U = U(S, V, a, N), \quad (4.5.9)$$

$$dF = -SdT - PdV - \sum_{s=1}^{'n} A_i da_i + \mu dN. \quad (4.5.10)$$

У виразі (4.5.10) вільна енергія системи залежить від сукупності власних параметрів (T, V, a, N), тобто

$$F = F(T, V, a, N). \qquad (4.5.11)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса із змінним числом частинок записується так:

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \sum_{s=1}^{'n} A_i da_i + \mu dN \qquad (4.5.12)$$

і залежить від власних параметрів (T, p, a, N):

$$\Phi = \Phi(T, p, a, N). \qquad (4.5.13)$$

Вираз для ентальпії із змінним числом частинок має вигляд:

$$dH = TdS + Vdp - \sum_{s=1}^{'n} A_i da_i + \mu dN. \qquad (4.5.14)$$

Звідки видно, що ентальпія залежить від параметрів (S, p, a, N)

$$H = H(S, p, a, N). \qquad (4.5.15)$$

Функція

$$\Omega = F - \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i. \qquad (4.5.16)$$

називається *великим термодинамічним потенціалом* або Ω - потенціалом і є характеристичною функцією для незалежних змінних (T, V, μ):

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu). \qquad (4.5.17)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_{i=1}^{\text{п}} N_i d\mu_i. \qquad (4.5.18)$$

У практиці використовується ще і такий вираз для великого термодинамічного потенціалу Гіббса:

$$\Omega = -pV. \tag{4.5.19}$$

Вирази для *хімічного потенціалу* системи має вигляд:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V,a}; \tag{4.5.20}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V,a} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,p,a} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p,a}. \tag{4.5.21}$$

Таким чином, хімічний потенціал системи μ можна отримати диференціюванням будь-якого з термодинамічних потенціалів по N.

Якщо врахувати, що $\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{p,T,a} = f(p,T)$, а $f(p,T) = \frac{\Phi}{N}$, то для хімічного потенціалу знаходимо:

$$\mu = \frac{\Phi}{N}. \tag{4.5.22}$$

Отже, хімічний потенціал збігається з термодинамічним потенціалом Гіббса, розрахованим на одну частинку. З формули (4.5.22) видно, що хімічний потенціал є функцією температури та тиску і не залежить від кількості частинок N в системі.

Недоліком термодинамічного методу опису процесів є обмеженість термодинаміки. Тому що цей метод ніяким чином не вникає у мікроструктуру системи.

§4.6. УМОВИ РІВНОВАГИ І СТІЙКОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ

Загальні умови термодинамічної рівноваги і стійкості. Стійка рівновага адіабатичної ізольованої системи. Принцип максимуму ентропії. Критерії стійкості ізотермічних систем. Принцип Ле Шательє-Брауна

Зазнаючи відхилення від рівноваги, будь-яка термодинамічна система згідно другому закону термодинаміки повертається в рівноважний стан. При цьому наявність максимуму або мінімуму відповідної термодинамічної функції необхідно для того, щоб рівновага була стійкою.

Загальні умови термодинамічної рівноваги системи в залежності від ізоляції системи виражаються наступним чином:

1. Якщо $U = const$ і $V = const$, то $dS = 0$ і $S = S_{\max}$;
2. Якщо $S = const$ і $V = const$, то $dU = 0$ і $U = U_{\min}$;
3. Якщо $S = const$ і $p = const$, то $dH = 0$ і $H = H_{\min}$;
4. Якщо $T = const$ і $V = const$, то $dF = 0$ і $F = F_{\min}$;
5. Якщо $T = const$ і $p = const$, то $d\Phi = 0$ і $\Phi = \Phi_{\min}$;

З даних виразів випливають умови рівноваги:

умова хімічної рівноваги: в рівноважній гетерогенній системі хімічні потенціали будь-якої компоненти повинні бути однаковими для всіх фаз, в яких ця компонента знаходитися;

умова теплової рівноваги: температура у всіх частинах рівноважної системи повинна бути однаковою;

умова механічної рівноваги: тиск у всіх частинах рівноважної системи, на яку діють інші сили, крім рівномірного зовнішнього тиску, повинен бути однаковим.

Стійка рівновага адіабатичної ізольованої системи (тобто п. 4) в термостаті при постійних температурі, об'ємі і числі частинок може бути записана таким чином:

система буде знаходитися в *рівновазі,* якщо

$$\delta F = 0 \qquad (4.6.1)$$

і вона буде *стійкою*, якщо

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial a^2}\right)_0 > 0. \qquad (4.6.2)$$

Принцип максимуму ентропії буде спостерігатися, якщо ізольована система буде мати фіксовані значенням енергії, об'єму і числа частинок.

Система буде в *рівновазі*, якщо

$$\delta S = 0 \qquad (4.6.3)$$

і рівновага буде *стійкою*, якщо

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial a^2}\right)_0 < 0. \qquad (4.6.4)$$

Зміст виразів (4.6.3) та (4.6.4) полягає в тому, що в рівноважному стані ентропія максимальна і при цьому будь-яке мале відхилення від рівноваги викликає зменшення ентропії.

Всі термодинамічні функції можуть мати декілька максимумів або відповідно мінімумів. Для ізольованої системи стан з найбільшою ентропією називається *стабільним* (абсолютно стійким), стан з меншими за величиною максимумами називається *метастабільним*.

Критерій стійкості ізотермічних систем спостерігається, коли система в термостаті при постійних температурі, тиску і числі частинок.

Умова *стійкої* рівноваги має вигляд:

$$\delta\Phi = 0, \qquad (4.6.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial a^2}\right)_0 > 0. \qquad (4.6.6)$$

Принцип Ле Шательє-Брауна полягає в тому, що зовнішня дія, яка виводить тіло з рівноваги, викликає в цьому тілі такі процеси, які намагаються ослабити результати цієї дії.

§4.7. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

Ефект Джоуля-Томсона. Зрідження реальних газів. Охолодження газу при оборотному адіабатичному розширенні. Термодинамічні функції діелектриків і магнетиків. Магнітне і ядерне охолодження. Теплова іонізаційна рівновага, формула Саха. Термодинаміка випромінювання

Явище зміни температури газу при адіабатичному дроселюванні називають *ефектом Джоуля-Томсона*. Ефект Джоуля-Томсона описується рівнянням:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \qquad (4.7.1)$$

і спостерігається при достатньо малому перепаді тиску від p до $p + dp$.

Процес нерівноважного розширення газу від більшого тиску до меншого при протіканні через звуження в каналі, що відбувається без віддачі роботи назовні, називають *дроселюванням. Адіабатичне дроселювання* – це дроселювання, що відбувається без теплообміну з навколишнім середовищем. Температура газу при дроселюванні змінюється.

Будь-який газ можна розглядати як ненасичену пару відповідної рідини, оскільки газ можна перетворити на рідину. Для цього треба охолодити газ до температури, нижчої від критичної, та піддати стисненню. Способи зрідження газів зводяться насамперед до здобуття низьких температур.

Перший спосіб зрідження газу пов'язаний з використанням *позитивного ефекту Джоуля-Томсона*, який зводиться до того, що коли стиснутий газ розширюється крізь пористу перегородку або щілину, робота розширення газу виконується завдяки його внутрішній енергії, тому газ охолоджується. У виразі для позитивного ефекту Джоуля-Томсона

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V > 0, \quad dT < 0. \tag{4.7.2}$$

При великих тисках більше виявляються сили відштовхування молекул, тому спостерігається *негативний ефект*, тобто

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V < 0, \quad dT > 0, \tag{4.7.3}$$

а при незначних тисках – сили притягання, тому спостерігається *позитивний ефект Джоуля-Томсона.*

Ефект Джоуля-Томсона відсутній, коли

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0, \quad dT = 0. \tag{4.7.4}$$

Другий спосіб, це коли гази зріджують також охолодженням їх у процесі *адіабатичного розширення* та *виконання зовнішньої роботи*.

Діелектрики – речовини, в яких концентрація вільних носіїв струму дуже мала, а тому вони не проводять струм. Такі речовини можуть перебувати в різних агрегатних станах. Проте речовина буває діелектриком за певних умов, а при інтенсивних впливах (ударна іонізація, фотоіонізація, термодисоціація тощо) може стати напівпровідником або провідником.

Вирази для термодинамічних функцій діелектриків мають вигляд: диференціал внутрішньої енергії

$$dU = TdS - pdV - p_e dE, \tag{4.7.5}$$

де p_e - дипольний момент; E - напруженість електричного поля.

Диференціал вільної енергії

$$dF = -SdT - p_e dE. \tag{4.7.6}$$

Для термодинамічного потенціалу Гіббса вираз має вигляд:

$$d\Phi = -SdT + Vdp - p_e dE. \tag{4.7.7}$$

Правило для визначення поляризації

$$p_e = -\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right) T, V. \tag{4.7.8}$$

Поляризація в одиниці об’єму

$$p = \frac{p_e}{V} = \frac{p_0^2 NE}{3VkT} = \chi E, \tag{4.7.9}$$

де χ - константа пропорційності, яка дорівнює

$$\chi = \frac{p_0^2 N_0}{3kT}, \tag{4.7.10}$$

а N_0 - число частинок в одиниці об’єму.

Магнетики – речовини, які можуть намагнічуватись у зовнішньому магнітному полі і тим самим змінювати це поле. Магнетики поділяються на три основних класи: *діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики.*

Діамагнетики ослаблюють зовнішнє магнітне поле своїми наведеними магнітними моментами атомів, які протилежні до зовнішнього поля. Їхня магнітна проникність менша від одиниці $(\mu < 1)$, а магнітна сприйнятливість від'ємна $(\chi < 1)$.

Парамагнетики підсилюють зовнішнє поле $(\mu > 1,\ \ \chi > 0)$ за рахунок орієнтації атомних магнітних моментів уздовж магнітного поля.

Феромагнетики мають доменну структуру, значно підсилюють зовнішнє магнітне поле $\big(\mu >> 1,\ \ \mu = f(H)\big)$.

Термодинамічні функції для магнетиків записуються так: для внутрішньої енергії

$$dU = TdS - pdV - p_м dH, \qquad (4.7.11)$$

де H - напруженість магнітного поля;

$p_м$ - дипольний магнітний момент всього зразка.

Вільна енергія системи

$$dF = -SdT - p_м dH. \qquad (4.7.12)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса

$$d\Phi = -SdT + Vdp - p_м dH. \qquad (4.7.13)$$

Вираз

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial p_м}{\partial S}\right)_{H,V} \qquad (4.7.14)$$

служить теоретичною основою явища охолодження при адіабатичному розмагнічуванню речовини, з допомогою якого вдалося наблизитися до абсолютного нуля. Або

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,V} = -\frac{T}{C_{H,V}}\left(\frac{\partial p_м}{\partial S}\right)_{H,V}, \qquad (4.7.15)$$

де $C_{H,V}$ - теплоємність при постійному об'ємі і напруженості магнітного поля.

Вираз для дипольного магнітного моменту

$$p_м = \chi\mu_0 HV = \gamma\mu_0 \frac{HV}{T}, \tag{4.7.16}$$

де $\chi = \frac{\gamma}{T}$ - магнітна сприйнятливість, причому $\gamma = const$, тобто

$$\gamma = \frac{N_0\mu_0}{k}, \tag{4.7.17}$$

де N_0 - число магнітних атомів в одиниці об'єму.
Тоді

$$\chi = \frac{N_0\mu_0}{kT}. \tag{4.7.18}$$

Вираз

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,V} = \gamma\mu_0 \frac{HV}{C_{H,V}T} > 0 \tag{4.7.19}$$

виражає явище охолодження при адіабатичному розмагнічуванні парамагнітної речовини. При низьких температурах $C_V \sim T^3$. При зменшенні магнітного поля температура різко понижується. Але досягнути температури $T = 0$ таким чином не можна. Поблизу абсолютного нуля χ перестає залежати від температури і похідна $\frac{\partial p_м}{\partial T}$ наближається до нуля при $T \to 0$.

Видозміна методу охолодження речовини з допомогою адіабатичного розмагнічування полягає на ефекті адіабатичного розмагнічування системи атомних ядер. Цим способом досягнуті температури до 10^{-6} К.

Вільні заряджені частинки, з одної сторони, і атоми, з іншої, можна розглядати як дві підсистеми, що знаходяться в рівновазі. При цьому числа частинок в підсистемах не є фіксованими. Іншими словами, має місце хімічна або *іонізаційна рівновага*.

Степінь іонізації α, дорівнює відношенню парціального тиску газу іонів до суми тисків газу іонів і газу нейтральних атомів та підраховується в умовах термодинамічної рівноваги в доменах за формулою *Саха* для константи іонізаційної рівноваги K_P:

$$K_P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p = \left(-\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{e\varphi}{kT}}, \qquad (4.7.20)$$

де p - тиск газу, m - маса електрона, φ - потенціал іонізації, k - стала Больцмана, T - абсолютна температура.

Формула Саха наближена, так як не враховує розподіл електронів за різним станом в атомах газу, а також процесів збудження атомів без іонізації і без випромінювальних переходів.

Термодинаміка випромінювання вивчає нагріті тіла, що випромінюють електромагнітні хвилі. Це випромінювання здійснюється за рахунок перетворення енергії теплового руху частинок тіла в енергію випромінювання. Електромагнітне випромінювання тіла, що знаходиться в стані термодинамічної рівноваги називають тепловим (температурним) випромінюванням. Таке рівноважне випромінювання здійснюється, наприклад, якщо тіло, що випромінює знаходиться всередині замкнутої порожнини з непрозорими стінками, температура яких дорівнює температурі тіла.

В теплоізольованій системі тіл, що знаходяться при одній і тій же температурі, теплообмін між тілами шляхом випускання і поглинання теплового випромінювання не може привести до порушення термодинамічної системи, так як це протирічило б другому закону термодинаміки.

§4.8. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І КРИТИЧНІ ЯВИЩА

Класифікація фазових переходів. Фазові перетворення першого роду та умови рівноваги фаз в однокомпонентній системі. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Критичні явища

Фазою називається фізично однорідна частина системи, що відрізняється своїми фізичними властивостями від інших частин і відокремлюється від них добре видимою поверхнею поділу.

При встановленні термодинамічної рівноваги потік речовини завжди направлений від фази з більшим хімічним потенціалом до фази з меншим хімічним потенціалом.

Стани речовини, що можуть одночасно існувати в рівновазі, дотикаючись між собою, називаються *різними фазами речовини.*

Потік речовини, направлений від фази з більшим хімічним потенціалом, до фази з меншим хімічним потенціалом і припиняється, коли хімічні потенціали вирівнюються

Якщо відкласти на осях координат тиск і температуру, то точки, в яких можлива рівновага фаз, будуть лежати на деякій кривій, що навивається *кривою рівноваги фаз*.

Розрізняють фазові переходи 1-го та 2-го роду. При фазових переходах 1-го роду хімічний потенціал в обох фазах однаковий: $\mu_1(p,T)=\mu_2(p,T)$. А похідні від хімічного потенціалу по температурі та тиску $\frac{\partial\mu}{\partial T}=-\frac{S}{N}=-\tilde{S}$, $\frac{\partial\mu}{\partial P}=\frac{V}{N}=\tilde{V}$, що мають зміст молекулярної ентропії та молекулярного об'єму, при фазовому переході змінюються стрибком. Тобто, молекулярні ентропії і молекулярні об'єми в обох фазах не є рівні між собою:

$$\tilde{S}_1\neq\tilde{S}_2, \tilde{V}_1\neq\tilde{V}_2. \qquad (4.8.1)$$

Таким чином, фазові переходи 1-го роду супроводжуються скачкоподібною зміною об'єму і поглинанням або виділенням теплоти переходу. До таких переходів належать всі зміни агрегатного стану (кипіння, плавлення і т.д.) і багато взаємних перетворень кристалічних модифікацій однієї і тієї ж речовини одна в одну. Фазові переходи 1-го роду описуються рівнянням Клапейрона-Клаузіуса.

Фазові переходи, при яких перші похідні від хімічного потенціалу по температурі та тиску не мають стрибків в точці переходу, тобто, $\tilde{S}_1=\tilde{S}_2$, $\tilde{V}_1=\tilde{V}_2$, але другі похідні

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p=-\frac{C_p}{T}, \qquad (4.8.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}\right)_T=\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial p}\right)_T=-\tilde{V}\beta_T, \qquad (4.8.3)$$

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial P\partial T}=\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_p=\tilde{V}\alpha_p, \qquad (4.8.4)$$

мають в точці фазового переходу скінченні розриви. Такі фазові переходи називають *фазовими переходами 2-го роду.* Отже, при фазових переходах 2-го роду не відбувається стрибкоподібної зміни об'єму і поглинання або виділення теплоти переходу, але стрибком змінюється стисливість $\beta_{\text{Т}}$, коефіцієнт об'ємного розширення $\alpha_{\text{Т}}$ і теплоємність $C_{\text{Т}}$.

Фазові переходи 2-го роду частіше всього пов'язані з стрибкоподібною зміною яких-небудь властивостей симетрії тіла. За рахунок переходу 2-го роду може відбуватись також перехід магнетика з феромагнітного стану в парамагнітний, перехід металу в надпровідний стан (при відсутності магнітного поля) і перехід рідкого гелію в надтекучий стан. В обох останніх випадках стан тіла змінюється неперервним чином, але в точці переходу тіло набуває якісно нової властивості.

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса, яке визначає зв'язок тиску з температурою фазового переходу вздовж кривої рівноваги фаз має вигляд.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}, \tag{4.8.5}$$

де $\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = \tilde{V}_1, \frac{\partial \mu_2}{\partial T} = \tilde{V}_2$ - молярні об'єми в кожній фазі, відповідно;

q_{12} - називається прихованою теплотою фазового переходу, що розрахована на одну частинку. Вона вважається додатною, коли при фазовому переході $1 \to 2$ відбувається поглинання тепла (плавлення, пароутворення), і від'ємною, якщо система віддає тепло (кристалізація, конденсація). Слід зазначити, що в загальному випадку прихована теплота фазового переходу є функцією температури: $q_{12} = q_{12}(T)$.

Формула Клапейрона-Клаузіуса може бути записана у вигляді:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}{q_{12}}. \tag{4.8.6}$$

Вираз (4.8.6) визначає зміну температури фазового переходу між двома фазами (наприклад, точки замерзання і точки кипіння) при зміні тиску.

Явища, що відбуваються при появі критичних параметрів називаються *критичними.*

Критична точка - це точка на кривій фазової рівноваги, в якій зникає різниця між двома фазами (мал. 4.8.1).

Критична точка може існувати лише для таких фаз, різниця між якими має лише кількісний характер.

Для таких фаз, різниця між якими має якісний характер, критична точка не може існувати, і крива рівноваги повинна або йти до нескінченності, або закінчуватись, перетинаючись з кривими рівноваги інших фаз.

Точка, в якій в рівновазі знаходяться одночасно три фази речовини називається *потрійною точкою*.

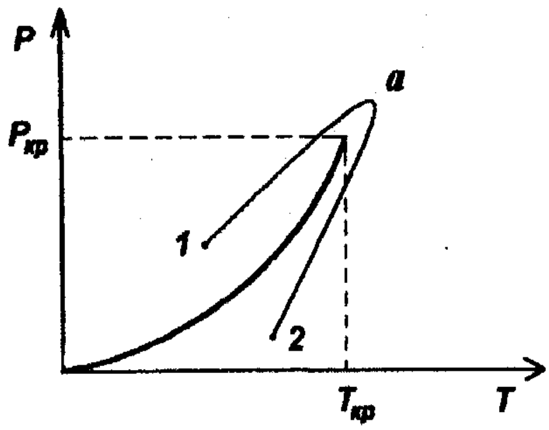


Рис. 4.8.1.

Задачі до розділу 4

1*. Процес, в якому постійна теплоємність, називається політропним. Знайти рівняння політропи в змінних p і V для ідеального газу.

Вказівка. Скористатися першим началом термодинаміки і рівнянням Клапейрона.

Відповідь. $pV^n = const$, де $n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$.

2*. Знайти роботу політропного процесу.

Відповідь. $A = \frac{m}{\mu}\frac{R}{1-n}\Delta T$.

3*. Знайти взаємозв'язок між ізобаричним коефіцієнтом теплового розширення α_p, ізотермічним коефіцієнтом стиску β_T і термічним коефіцієнтом тиску при постійному об'ємі K_V. За означенням

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \ \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T; \ k_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Відповідь. $\alpha_P = \beta_T \cdot k_V \cdot p$.

4*. Знайти зв'язок теплоємностей C_P і C_V для будь-якої простої системи.

Відповідь. $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

5*. Згідно механіки швидкість звуку в однорідному середовищі дорівнює

$$c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}},$$

де ε - модуль пружності; ρ - густина. Знайти швидкість звуку в ідеальному газі. Розрідження і стиснення газу при поширенні звукової хвилі вважати, що відбувається адіабатично.

Вказівка. $\varepsilon_{\text{ад}} = \frac{1}{\beta_{\text{ад}}}$; $\beta_{\text{ад}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{ад}}$.

Відповідь. $c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$; $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

6*. Знайти елементарну роботу поляризації діелектрика, що пов’язана з рухом зарядів, які створюють поле.

Відповідь. $\delta\tilde{A} = -\vec{E}d\vec{D}$.

7*. Розрахувати ентропію ідеального газу, виходячи з формули

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

Відповідь. $S = \frac{m}{\mu}(C_V \ln T + R \ln V) + const$.

8*. Показати, що при змішуванні двох рівних мас гарячої і холодної води ентропія зростає. Теплоємність води рахувати постійною.

9*. Записати основну термодинамічну тотожність для системи «однорідний діелектрик в однорідному електричному полі».

10*. На рис. 4.8.2 зображена система, що складається з двох об’ємів: V_1 і V_2, з’єднаних каналом, в якому розміщена газова турбіна. В об’ємах знаходиться одна і та ж маса газу, але при різних температурах T_1 і T_2 відповідно. Весь комплекс адіабатично ізольований. Визначити максимальну роботу, яка може бути виконана після відкриття каналу. Газ вважати ідеальним.

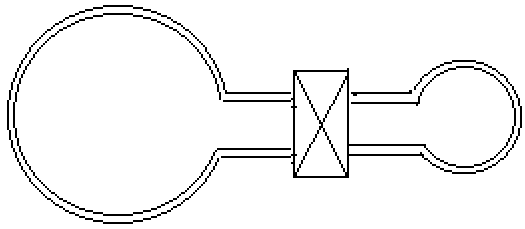


Рис. 4.8.2. Рисунок до задачі 10*.

Відповідь. $A_{\max} = \nu(T_1 + T_2 - 2T)$; $T = \sqrt{T_1 T_2}\left[\frac{\sqrt{V_1 V_2}}{V_1+V_2}\right]^{\gamma-1}$; $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.
ν - число молів газу, що спочатку знаходилася в кожній посудині.

11*. Показати, що машина Карно має максимальний ККД із всіх теплових двигунів, що працюють в даному інтервалі температур.

12*. Знайти формулу зв'язку термічного і калоричного рівняння стану для довільної простої системи.

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

13*. Показати, що із термічного рівняння стану Ван-дер-Ваальса

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

випливає

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

14*. Розглянути явище охолодження при адіабатичному розмагнічуванні парамагнітної речовини.

15*. Методом термодинамічних функцій дослідити зміну температури газу при проходженні ним скачкоподібної зміни тиску (ефект Джоуля-Томсона).

16*. Дано вираз для вільної енергії системи:

$$F = C_V T(1 - \ln T) - \frac{a}{V} - RT\ln(V - b).$$

Знайти термічне і калоричне рівняння стану.

Відповідь. $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$; $U = C_V T - \frac{a}{V}$.

17. Чому, взагалі кажучи, елементарна робота термодинамічної системи не є повним диференціалом якої-небудь функції стану системи?

Те ж, щодо елементарної кількості тепла.

18. Чи завжди елементарна робота термодинамічної системи не є повним диференціалом?

Відповідь. Не завжди. Наприклад, при адіабатичному процесі

$\delta W = -dU.$

19. Чи завжди елементарна кількість тепла не є повним диференціалом?

Відповідь. Не завжди. Наприклад, при ізохоричному процесі $\delta Q = dU + pdV = dU.$

20. Знайти зміну внутрішньої енергії ідеального газу: а) при незмінному тиску; б) при незмінному об'ємі.

Відповідь. а) $\Delta U_p = \frac{p(V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$;

б) $\Delta U_V = \frac{V(p_2 - p_1)}{\gamma - 1}$.

21. Знайти роботу, виконану ідеальним газом при адіабатичному стиску від V_1 до V_2. Початковий тиск дорівнює p_1.

Відповідь. $W_{12} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$.

22. Тиск повітря в посудині дорівнює 1 ат. Знайти роботу виконану газом при адіабатичному розширені від об'єму $V_1 = 10$ л до об'єму $V_2 = 20$ л.

Відповідь. $W_{12} = 145{,}32$ кал.

23. Знайти зміну температури газу в процесі Джоуля-Томсона.

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

24. У чому полягає основне значення третього начала термодинаміки?

Відповідь. Досить поширена думка, що третє начало термодинаміки дає можливість визначити абсолютне значення ентропії не цілком правильно, оскільки, взагалі кажучи, при $T \to 0, \quad S \to const$ (а не $S \to 0$).

Тому основне знання третього начала термодинаміки полягає в тому, що воно встановлює сталість ентропії при $T \to 0$ і цим самим дає можливість брати значення цієї сталої за початок відліку значень ентропії, тобто дорівнювати її нулеві.

Розділ 5. ЗВ'ЯЗОК МІЖ СТАТИСТИКОЮ І ТЕРМОДИНАМІКОЮ

§5.1. ОБЧИСЛЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ЗА ДОПОМГОЮ КАНОНІЧНОГО РОЗПОДІЛУ

Рівняння стану. Вивід рівняння стану із умови нормування канонічного розподілу. Термодинамічні величини як середні по канонічному розподілу. Знаходження термодинамічних потенціалів через статистичну суму. Обчислення внутрішньої енергії ідеального газу за допомогою статистичного методу. Вивід рівняння Гіббса-Гемгольца із умови нормування канонічного розподілу. Статистичний зміст ентропії

Рівняння стану:

$$pV = NkT. \tag{5.1.1}$$

Умова нормування канонічного розподілу для отримання рівняння стану має вигляд:

$$\frac{1}{N!}\int e^{\frac{F-H(q,p)}{\Theta}}\frac{dqdp}{h^S} = 1, \tag{5.1.2}$$

де

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,a}; \tag{5.1.3}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,a}. \tag{5.1.4}$$

Вираз (5.1.4) зв'язує для простої системи параметри p, V і T. В загальному випадку (5.1.4) можна записати у вигляді:

$$\varphi(P, V, T) = 0, \tag{5.1.5}$$

де φ - певна функція.

Цей функціональний зв'язок між p, V і T називається *рівнянням стану*. Таким чином, (5.1.4) дає можливість знайти рівняння стану, знаючи вираз для вільної енергії системи.

Канонічний розподіл описує системи з постійною температурою і зовнішніми параметрами. Для таких об'єктів справедливе правило: всі внутрішні термодинамічні параметри системи є середніми значеннями відповідних фізичних величин по ансамблю з канонічним розподілом ймовірностей.

Термодинамічні величини як середні по канонічному розподілі:

$$\overline{L} = \int L(q,p) \cdot \rho(q,p) \cdot \frac{dqdp}{h^S}. \tag{5.1.6}$$

Якщо врахувати вигляд функції канонічного розподілу Гіббса:

$$\rho(q,p) = \frac{1}{ZN!} \int e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}} \frac{dqdp}{h^S}, \tag{5.1.7}$$

то термодинамічний параметр $\overline{L}$ буде обчислюватись згідно з виразом:

$$\overline{L} = \frac{1}{ZN!} \int L(q,p) \cdot e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}} \cdot \frac{dqdp}{h^S}, \tag{5.1.8}$$

де Z - статистичний інтеграл (статистична сума);

$N!$ - даний множник показує, що система має N частинок і в ній є $N!$ різних перестановок.

А якщо врахувати, що $\frac{1}{Z} = e^{\frac{F}{\theta}}$, термодинамічний параметр $\overline{L}$ буде обчислюватись як

$$\overline{L} = \frac{1}{N!} \int L(q,p) \cdot e^{\frac{F-H(q,p)}{\Theta}} \cdot \frac{dqdp}{h^S}. \tag{5.1.9}$$

Таким чином статистична фізика дає можливість обчислювати термодинамічні параметри і дає обгрунтування законам термодинаміки.

В основу статистичної термодинаміки покладено цілком природне твердження про те, що внутрішня енергія макроскопічної системи тотожня з середньою енергією $\overline{\varepsilon}$, що обчислена за законами статистичної фізики. Внутрішня енергія будь-якої макроскопічної системи являє собою енергію теплового руху та взаємодії молекул, з яких побудована дана система. Саме це твердження є основою для подальшого розгляду законів термодинаміки, і, виходячи з нього, можна отримати вирази для всіх основних законів термодинаміки. Внутрішня енергія системи розраховується за формулою:

$$U \equiv U(\Theta, a) = \overline{H} = \frac{1}{N!} \int H(q, p, a) \cdot e^{\frac{F - H(q,p)}{\Theta}} \cdot \frac{dqdp}{h^S}. \quad (5.1.10)$$

Формула Гіббса-Гемгольца пов'язує внутрішню енергію з вільною енергією, яка отримана із умови нормування канонічного розподілу записується так:

$$U = F - \Theta \cdot \frac{\partial F}{\partial \Theta}. \quad (5.1.11)$$

Вираз для статистичного змісту ентропії має вигляд:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (5.1.12)$$

де $W = \frac{\Delta\Gamma}{h^S}$ - число мікростанів в об'ємі $\Delta\Gamma$; S - ентропією системи; $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ – стала Больцмана.

Ентропія ізольованої системи в стані термодинамічної рівноваги визначається логарифмом числа мікростанів, що реалізують даний рівноважний стан.

Дуже важливо відзначити, що строге поняття ентропії можна ввести лише для ізольованої макроскопічної системи, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Таким чином, поняття ентропії є виключно статистичним поняттям, тобто таким, яке можна застосовувати лише для системи, що складається з дуже великого числа частинок.

§5.2. СТАТИСТИЧНИЙ ЗМІСТ ЗАКОНІВ ТЕРМОДИНАМІКИ

Вивід із умови нормування канонічного розподілу об'єднаного запису першого і другого начал термодинаміки. Перший закон термодинаміки. Теплота і робота, їх мікроскопічний зміст. Теплоємність. Статистичний характер другого начала термодинаміки. Статистичне обґрунтування третього закону термодинаміки

Об'єднаний запис першого і другого начал термодинаміки має вигляд:

$$\delta W \leq TdS - dU. \qquad (5.2.1)$$

Вираз (5.2.1) отримав назву *принципу максимальної роботи* в квазістатичних (оборотних) процесах. Де знак нерівності відповідає нестатичним процесам, а рівність - квазістатичним. З цього виразу видно, що в нестатичних процесах виконується менша робота, ніж в квазістатичних. Тобто, чим в більшій мірі процес буде наближатись до квазістатичного, тим більшою буде величина роботи, яка виконується при цьому.

Перше начало термодинаміки з врахуванням статистичних властивостей системи

$$dU = \int \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i \cdot \rho(q,p) \frac{dqdp}{h^S} + \int H(q,p,a)[d\rho(q,p)] \frac{dqdp}{h^S}, \qquad (5.2.2)$$

де

$$\int \frac{\partial H}{\partial a_i} \rho(q,p) \frac{dqdp}{h^S} = -\overline{A_i} \qquad (5.2.3)$$

середнє значення узагальненої мікроскопічної сили, а

$$\sum_{i=1}^{n} \overline{A_i}\, da_i = -\delta W. \qquad (5.2.4)$$

Тобто перший член правої частини виразу (5.2.2) відповідає роботі термодинамічних сил

$$-\delta W = \int \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial a_i} da_i \cdot \rho(q,p) \frac{dqdp}{h^S}, \qquad (5.2.5)$$

а другий член правої частини виразу (5.2.2) відповідає статистичному означенню кількості переданого тепла, тобто

$$\delta Q = \int H(q,p,a)[d\rho(q,p)]\frac{dqdp}{h^S}. \qquad (5.2.6)$$

З виразу (5.2.6) видно, що δQ - це та зміна внутрішньої енергії, яка визначається не роботою термодинамічних сил A_i, а зміною функції розподілу $d\rho(q,p)$ внаслідок зміни термодинамічних змінних a. Вирази (5.2.5) та (5.2.6) виражають мікроскопічний зміст роботи і теплоти.

Теплоємність системи C в деякому процесі визначається відношенням кількості теплоти δQ, яку отримає система в цьому процесі, до зміни температури системи dT, тобто

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \qquad (5.2.7)$$

Так як δQ - функція процесу, то і теплоємність системи має зміст тільки по відношенню до того чи іншого процесу.

Розрізняють поняття *питомої теплоємності* $C_{\text{пит}}$ та *молярної теплоємності* $C_{\text{мол}}$. *Питома теплоємність* $C_{\text{пит}}$ чисельно рівна кількості теплоти яку необхідно надати 1кг речовини для того, щоб змінити її температуру на 1К. Питома теплоємність $C_{\text{пит}}$ вимірюється у $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$. *Молярна теплоємність* $C_{\text{мол}}$ чисельно дорівнює кількості теплоти яку необхідно надати одному молю речовини для того, щоб змінити її температуру на 1К. Молярна теплоємність $C_{\text{мол}}$ вимірюється у $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$. Зв'язок між теплоємністю С, питомою теплоємністю $C_{\text{пит}}$ та молярною теплоємністю$C_{мол}$ такий:

$$C_{\text{пит}} = \frac{\text{C}}{m}; \dots\ C_{\text{мол}} = \frac{\text{C}}{\nu}; \dots\ C_{\text{пит}} = \frac{C_{\text{мол}}}{M}\ , \qquad (5.2.8)$$

де m - маса речовини, $\nu = \frac{m}{M}$ - кількість речовини, що вимірюється у молях.

Статистичний характер другого закону термодинаміки полягає в тому, що він виражає статистичні закономірності, яким підлягає значна сукупність молекул речовини. Ентропія через яку кількісно виражається цей принцип, перебуває у безпосередньому зв'язку з імовірністю стану системи. Як відомо, в ізольованій системі тіл різні процеси відбуваються у напрямі зростання ентропії та досягання її максимуму. Водночас такі процеси приводять до найімовірнішого стану системи.

Статистичне обгрунтування третього начала термодинаміки полягає в наступному: ентропія будь-якої рівноважної системи при температурі, що наближається до абсолютного нуля прямує як до границі до деякого постійного значення однакова для всіх систем і не залежить від способу охолодження.

Задачі до розділу 5

1. Довести адитивність ентропії.

Відповідь. $S = S_1 + S_2$

2. Показати на основі кількісних співвідношень, що ентропія є мірою хаосу в системі.

Відповідь. Вираз $S = Nk\left(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2}\right)$ демонструє зв'язок ентропії з мірою хаосу.

3. Знайти зміну ентропії при нагріванні маси m речовини від температури T_1 до температури T_2: при кипінні та при плавленні речовини.

Відповідь. При кипінні: $S(T_2) - S(T_1) = \Delta S = cm\ln\frac{T_2}{T_1}$. При плавленні $\Delta S = \frac{\lambda m}{T_{пл}}$.

4. Розрахувати зміну ентропії при змішуванні однакових мас гарячої і холодної води і показати, що в цьому процесі ентропія зростає.

Відповідь. $\Delta S = cm\ln\left(\frac{T_1^2 + 2T_1T_2 + T_2^2}{4T_1T_2}\right)$.

$$\frac{T_1^2 + 2T_1T_2 + T_2^2}{4T_1T_2} > 1, \text{ звідки } (T_1 - T_2)^2 > 0, \text{ то } \Delta S > 0.$$

6. Оцінити зміну ентропії системи, що складається з батарейки для кишенькового ліхтарика та лампочки за одну хвилину горіння лампочки.

Відповідь. $\Delta S = \varepsilon I \tau \ \ln\frac{T_2}{T_1}$, де ε - електрорушійна сила батарейки, I - сила струму, τ -час, T_1, T_2 - температури батарейки та лампочки відповідно.

7. Обчислити внутрішню енергію як характеристичну функцію для ідеального газу, тобто записати U як функцію параметрів (S, V, N).

$$U = U(S, V, N)$$

Відповідь. $U = \frac{3}{2}Nke^{\frac{2}{3}\left(\frac{S}{kN} - ln\frac{V}{N} - ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{5}{2}\right)}$.

8. Знаючи внутрішню енергію як характеристичну функцію, знайти рівняння стану ідеального газу.

Відповідь. $p = nkT$

9. Обчислити хімічний потенціал μ ідеального газу як функцію (T, V, N).

$$\mu = \mu(T, V, N)$$

Відповідь. $\mu = -\theta\left[\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right]$

10. Знайти характеристичну функцію Φ (термодинамічний потенціал Гіббса) для ідеального газу і користуючись нею, обчислити хімічний потенціал та рівняння стану ідеального газу.

Відповідь. $\Phi = F = kTN$;

$$\mu = -kT\left(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + 1\right) + \theta;$$

$$p = NkT.$$

11. Показати, що якщо відома характеристична функція F - вільна енергія системи для ідеального газу, то можна знайти термодинамічний потенціал Гіббса Φ, вважаючи, що відомо все те, що витікає з F.

Відповідь. $\Phi = -kTN\left(\ln\frac{kT}{P} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + 1\right) + NkT.$

12. Показати, що знаючи вільну енергію F можна знайти ентальпію H як характеристичну функцію

$$H = H(S, p, a).$$

Відповідь. $H = -kTN\left(\ln\frac{kT}{P} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + 1\right) + TS + pV.$

13. Знайти характеристичну функцію Ω (великий термодинамічний потенціал Гіббса) для ідеального газу, користуючись співвідношенням:

$$\Omega = -pV = -N\Theta.$$

Причому, скориставшись виразом для хімічного потенціалу.

Відповідь. $\Omega = -\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)\theta^{\frac{5}{2}}Ve^{\frac{\mu}{\theta}}$.

14. Якщо відомий вираз для термодинамічного потенціалу Гіббса, то знайти рівняння стану.

Відповідь. $p = nkT$.

15. Знайти великий термодинамічний потенціал Гіббса виходячи з умови

$$e^{\frac{\Omega}{\theta}} = C,,$$

де C - константа нормування великого канонічного розподілу Гіббса.

Відповідь. $\Omega = -V\frac{e^{\frac{\mu}{kT}}}{h^S}(2\pi m)^{\frac{3}{2}}\theta^{\frac{7}{2}}.$

16. В циліндр об'ємом $V = 5$ л впускають гелій і його температура доводиться до 400 К. Маса введеного гелію $m = 1$ г.

а) Обчислити статистичну суму Z і визначити за допомогою неї внутрішню енергію U, вільну енергію F, ентропію S, а також ентальпію Hі енергію Гіббса Φ.

б) Яка кількість енергії буде відібрана у системи, якщо при зворотному ізотермічному процесі об'єм газу збільшився вдвічі?

в) Яку енергію отримає газ, якщо при сталому тиску він протікає через систему труб і при цьому його температура зростає від $T = 400$ К до $T_1 = 500$ К?

г) Яку енергію потрібно надати газу, щоб при постійному об'ємі підвищити його температуру від $T = 400$ К до $T_1 = 500$ К?

Для всіх вказаних випадків обчислити зміну ентропії S і внутрішньої енергії U.

Відповідь. а) $Z = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N}(2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}$;

$$F = -kT\,ln\,Z = -NkT\left[ln\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} + 1\right];$$

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

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kN\left[\ln\frac{V}{N}\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} + \frac{5}{2}\right];$$

$$H = U + pV;$$

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

$U = 1242$ Дж; $S = \frac{U-F}{T} = 31{,}9\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$; $F = -11{,}52$ кДж; $S = 31{,}9\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$; $H = 2070$ Дж; $\Phi = 642$ Дж.

б) $(dF)_T = -pdV$; $\Delta F = -574$ Дж; $\Delta S = 1{,}44\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

в) $(\delta Q)_P = dH$; $\Delta H = 517$ Дж; $\Delta U = 310$ Дж; $\Delta S = 1{,}15\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$.

г) $\Delta S = 0{,}69\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$; $(\delta Q)_V = dU$; $(\Delta Q)_V = \Delta U = 310$ Дж.

Розділ 6. ЗАСТОСУВАННЯ СТАТИСТИЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЗІВ

§6.1. ОБЧИСЛЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ФУНКЦІЙ КЛАСИЧНОГО ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

Статистичний інтеграл для ідеального газу. Основні термодинамічні функції і рівняння стану ідеального газу

Статистичний інтеграл для ідеального газу має вигляд:

$$Z = \int e^{-\frac{H(q,p)}{\theta}} dqdp \qquad (6.1.1)$$

або

$$Z = \frac{1}{N!\,h^S} \int e^{-\frac{H(q,p)}{\theta}} dqdp. \qquad (6.1.2)$$

Вигляд статистичного інтегралу Z для ідеального газу, що знаходиться в об'ємі V і містить N частинок, такий

$$Z = \frac{V^N}{N!\,h^{3N}} (2\pi m\theta)^{\frac{3N}{2}}, \qquad (6.1.3)$$

де $\theta = kT$ - модуль канонічного розподілу.

Якщо відомо статистичний інтеграл, то знайти термодинамічні величини нескладно. Вираз для енергії системи має вигляд:

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \qquad (6.1.4)$$

Ентропія системи описується виразом

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z. \qquad (6.1.5)$$

Вираз для вільної енергії системи має вигляд:

$$F = -kT \ln Z. \qquad (6.1.6)$$

Для узагальненої сили з зовнішнім параметром a:

$$A = kT\frac{\partial}{\partial a}\ln Z. \qquad (6.1.7)$$

Користуючись виразами (6.1.4) для енергії, (6.1.5) для ентропії та (6.1.6) для вільної енергії можна отримати інші записи виразів для вільної енергії:

$$F = -NkT\left(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + 1\right). \qquad (6.1.8)$$

Для ентропії системи

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\left(\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2}\right). \qquad (6.1.9)$$

Рівняння стану ідеального газу (рівняння Мендєлєєва-Клапейрона):

$$pV = NkT = \frac{m}{\mu}RT. \qquad (6.1.10)$$

§6.2. РОЗПОДІЛ МАКСВЕЛЛА-БОЛЬЦМАНА

Молекула ідеального газу як квазінезалежна підсистема. Розподіл молекул за імпульсами і координатами. Розподіл молекул за швидкостями і енергіями. Розподіл молекул за висотою у полі сил тяжіння

Якщо молекулу газу допустимо розглядати як квазінезалежну підсистему, то розподіл для її координат і проекцій імпульсу можна отримати прямим застосуванням канонічного розподілу до однієї частинки.

Максвелл довів, що зіткнення між молекулами не змінюють характеру їх розподілу за швидкостями, тобто розподіл за швидкостями буде стійким в часі при умові, що система перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Особлива важливість розподілу Максвелла полягає в тому, що його вигляд не залежить від початкових умов, в яких перебувала система.

Вираз для імовірності за імпульсами для довільної частинки має вигляд:

$$dW\left(dp_x, dp_y, dp_z\right) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p_X^2+p_Y^2+p_Z^2}{2m\theta}} dp_x, dp_y, dp_z. \quad (6.2.1)$$

Функція розподілу за імпульсами довільної частинки (молекули) системи $\rho\left(p_x, p_y, p_z\right)$:

$$\rho\left(p_x, p_y, p_z\right) = \frac{dW\left(p_x, p_y, p_z\right)}{dp_x dp_y dp_z} = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p_X^2+p_Y^2+p_Z^2}{2m\theta}}. \quad (6.2.2)$$

Функція розподілу (6.2.2) дає густину імовірності різних значень проекцій імпульсу довільної молекули системи і називається розподілом Максвелла за проекціями імпульсу молекул рівноважного газу.

Фізичний зміст розподілу Максвелла за проекціями імпульсу молекул рівноважного ґаву полягає в тому, що величина $dW\left(dp_{ix}, dp_{iy}, dp_{iz}\right)$ в (6.2.1) дає імовірність того, що проекції імпульсу довільної молекули газу лежать у межах $[p_{ix}, p_{ix} + dp_{ix}]$, $\left[p_{iy}, p_{iy} + dp_{iy}\right]$, $[p_{iz}, p_{iz} + dp_{iz}]$.

Розподіл Максвелла для кожної компоненти проекції імпульсу буде таким:

$$dW\left(p_x, p_y, p_z\right) = dW(p_x) \cdot dW\left(p_y\right) \cdot dW(p_z), \quad (6.2.3)$$

де

$$dW(p_x) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}} dp_x; \quad (6.2.4)$$

$$dW\left(p_y\right) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{p_y^2}{2m\theta}} dp_y; \quad (6.2.5)$$

$$dW(p_z) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{p_z^2}{2m\theta}} dp_z. \quad (6.2.6)$$

Функції розподілу за відповідними проекціями імпульсу мають вигляд:

$$\rho(p_x) = \frac{dW(p_x)}{dp_x} = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}}; \qquad (6.2.7)$$

$$\rho(p_y) = \frac{dW(p_y)}{dp_y} = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{p_y^2}{2m\theta}}; \qquad (6.2.8)$$

$$\rho(p_z) = \frac{dW(p_z)}{dp_z} = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{p_z^2}{2m\theta}}; \qquad (6.2.9)$$

Розподіл Максвелла за проекціями швидкості через функцію ймовірності наступний:

$$dW(\upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\upsilon_x^2+\upsilon_y^2+\upsilon_z^2)}{2\theta}} d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z. \qquad (6.2.10)$$

Функція розподілу $\rho(\upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z)$ має вигляд:

$$\rho(\upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\upsilon_x^2+\upsilon_y^2+\upsilon_z^2)}{2\theta}}. \qquad (6.2.11)$$

Вираз (6.2.11) відображає густину ймовірності різних значень проекцій швидкості довільної молекули рівноважного газу і називається розподілом Максвелла за проекціями швидкості молекул рівноважного газу. Фізичний зміст розподілу Максвелла за проекціями швидкості молекул рівноважного газу полягає в тому, що величина (6.2.10) дає імовірність того, що проекції швидкості довільної молекули лежать в межах: $[\upsilon_x, \upsilon_x + d\upsilon_x]$, $[\upsilon_y, \upsilon_y + d\upsilon_y]$, $[\upsilon_z, \upsilon_z + d\upsilon_z]$.

Розподіл Максвелла для окремої компоненти швидкості:

$$dW(\upsilon_x, \upsilon_y, \upsilon_z) = dW(\upsilon_x) dW(\upsilon_y) dW(\upsilon_z), \qquad (6.2.12)$$

де

$$dW(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{mv_x^2}{2\theta}} dv_x; \qquad (6.2.13)$$

$$dW(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{mv_y^2}{2\theta}} dv_y; \qquad (6.2.14)$$

$$dW(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{mv_z^2}{2\theta}} dv_z. \qquad (6.2.15)$$

Функції розподілу за відповідними проекціями швидкості молекул газу:

$$\rho(v_x) = \frac{dW(v_x)}{dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{mv_x^2}{2\theta}}; \qquad (6.2.16)$$

$$\rho(v_y) = \frac{dW(v_y)}{dv_y} = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{mv_y^2}{2\theta}}; \qquad (6.2.17)$$

$$\rho(v_z) = \frac{dW(v_z)}{dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{mv_z^2}{2\theta}}. \qquad (6.2.18)$$

Вираз для ймовірності записаний через *модуль імпульсу* має вигляд:

$$dW(p) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{(\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} p^2 dp. \qquad (6.2.19)$$

Тоді для функції розподілу, яка має зміст густини імовірності різних значень модуля імпульсу довільної молекули рівноважного газу, можна записати:

$$\rho(p) = \frac{dW(p)}{dp} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{1}{(\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} p^2. \qquad (6.2.20)$$

Ця функція розподілу і називається розподілом Максвелла за модулем імпульсу молекул рівноважного газу.

Фізичний зміст цього розподілу полягає в тому, що величина $dW(p)$, яка визначається виразом (6.2.19) дає імовірність того, що модуль імпульсу довільної молекули рівноважного газу знаходиться в межах $[p, p + dp]$.

Від виразу (6.2.19) за модулем імпульсу легко перейти до імовірності $dW(\upsilon)$, за модулем швидкості молекул рівноважного газу, якщо зробити заміну $p = m\upsilon$:

$$dW(\upsilon) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{\theta}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m\upsilon^2}{2\theta}} \upsilon^2 d\upsilon. \qquad (6.2.21)$$

За аналогією з попередніми результатами можна записати і функцію розподілу за модулем швидкості, яка має зміст густини імовірності різних значень модуля швидкості довільної молекули рівноважного газу:

$$\rho(\upsilon) = \frac{dW(\upsilon)}{d\upsilon} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{\theta}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m\upsilon^2}{2\theta}} \cdot \upsilon^2. \qquad (6.2.22)$$

Ця функція розподілу називається розподілом Максвелла за модулем швидкості молекул рівноважного газу.

Фізичний зміст цього розподілу полягає в тому, що величина $dW(\upsilon)$, яка визначається виразом (6.2.22), дає імовірність того, що модуль швидкості довільної молекули рівноважного газу знаходиться в межах $[\upsilon, \upsilon + d\upsilon]$. *З*начення швидкості, при якому функція максимальна, називається *найбільш імовірним значенням швидкості* $\upsilon_{\text{н.і.}}$. Вираз для знаходження найбільш імовірної швидкості має вигляд:

$$\upsilon_{\text{н.і.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \qquad (6.2.23)$$

Вираз для середнього значення швидкості має вигляд:

$$\bar{\upsilon}_{\text{c}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \qquad (6.2.24)$$

Середня квадратична швидкість знаходиться як

$$\bar{\upsilon}_{\text{с. кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \qquad (6.2.25)$$

Якщо врахувати число частинок системи, то можна записати:

$$dW(\upsilon) = \frac{dN(\upsilon)}{N}, \qquad (6.2.26)$$

де N - загальне число частинок системи; $dN(\upsilon)$ - число частинок, модуль швидкості яких лежить в межах $[\upsilon, \upsilon + d\upsilon]$.

$$dN(\upsilon) = N \cdot dW(\upsilon) = N\sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{m}{\theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\upsilon^2}{2\theta}}\upsilon^2 d\upsilon. \qquad (6.2.27)$$

Розподіл молекул ідеального газу за координатами для імовірності $dW(x_, y_, z)$ має вигляд:

$$dW(x_, y_, z) C \cdot e^{-\frac{u(x,y,z)}{\theta}} dxdydz, \qquad (6.2.28)$$

де С- константа, яку можна знайти з умови нормування

$$C \cdot e^{-\frac{u(x,y,z)}{\theta}} dxdydz = 1. \qquad (6.2.29)$$

Функція розподілу $\rho(x, y, z)$ задає тоді густину імовірності різних значень координат довільної молекули одноатомного ідеального газу:

$$\rho(x, y, z) = C \cdot e^{-\frac{u(x,y,z)}{\theta}}. \qquad (6.2.30)$$

Функція (6.2.30) і називається *розподілом Больцмана*. Фізичний зміст розподілу Больцмана в тому, що величина $dW(x_{i,} y_{i,} z_i)$, яка визначається виразом (6.2.28), дає імовірність того, що координата довільної молекули одноатомного ідеального газу лежать в межах: $[x, x + dx]$, $[y, y + dy]$, $[z, z + dz]$.

Вираз для концентрації молекул в однорідному полі сили тяжіння має вигляд:

$$n(x,y,z) = n_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{\theta}}. \qquad (6.2.31)$$

З цього виразу видно, що концентрація легких газів (водню, гелію) при зростанні висоти зменшується набагато повільніше, ніж концентрація важких газів (азоту, кисню). Тому зрозуміло, що, починаючи з деяких висот, атмосфера буде складатись, в основному з молекул легких газів, що і було доведено експериментальними дослідженнями.

Так як тиск ідеального газу пропорційний концентрації молекул (що описується основними рівняннями молекулярно-кінетичної теорії), то тиск газу на висоті h буде описуватись виразом аналогічним до (6.2.31):

$$p(h) = p(0) \cdot e^{-\frac{mgh}{\theta}}, \qquad (6.2.32)$$

де $p(0)$ - тиск газу на поверхні Землі.

Вираз (6.2.32) носить назву *барометричної формули*. Барометрична формула показує, як зміниться тиск газу в залежності від висоти над поверхнею Землі.

§6.3. РЕАЛЬНИЙ ГАЗ

Врахування взаємодії між молекулами. Статистичний інтеграл для реального газу. Рівняння стану реального одноатомного газу

Відомо, що при низьких тисках і малих концентраціях поведінка газів добре описується рівнянням стану ідеального газу Менделеєва-Клапейрона. Але в інших умовах цього рівняння може бути недостатньо, і тоді треба враховувати відхилення газу від ідеальності, тобто, взаємодію між молекулами та їх реальні розміри. Такий газ, в якому суттєву роль починають відігравати сили взаємодії між молекулами та розміри молекул, називають *реальним газом.*

Статистичний інтеграл для реального газу має вигляд:

$$Z_1 = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{U}{\theta}} dq, \qquad (6.3.1)$$

де $\int_V dq = V^N$; V - об'єм газу.

Більш зручний запис для статистичного інтегралу реального газу такий:

$$Z_1 = \frac{1}{V^N}\int \left(e^{-\frac{U}{\theta}} - 1\right) dq + 1. \tag{6.3.2}$$

Рівняння стану реального одноатомного газу (рівняння Ван-дер-Ваальса) можна записати у вигляді:

$$\left(p + \frac{N^2\alpha}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT. \tag{6.3.3}$$

Фізичний зміст поправок до тиску та об'єму, що входять у рівняння Ван-дер-Ваальса.

1. Поправка Nb до об'єму V враховує скінченний об'єм молекул. Тобто, об'єм, допустимий для руху молекул, зменшується на величину об'єму самих молекул.

2. Поправка $\frac{N^2\alpha}{V^2}$ до тиску, зменшує тиск реального газу у порівнянні з тиском ідеального газу:

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2\alpha}{V^2} \approx p_{\text{ід.}} - \frac{N^2\alpha}{V^2}. \tag{6.3.4}$$

§6.4. ТЕОРЕМА ПРО РІВНОМІРНИЙ РОЗПОДІЛ ЕНЕРГІЇ ЗА СТУПЕНЯМИ ВІЛЬНОСТІ І КЛАСИЧНА ТЕОРІЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ ГАЗУ

Вивід теореми із канонічного розподілу. Застосування теореми в класичній теорії теплоємностей. Результати класичної теорії теплоємностей і порівняння їх з експериментальними даними

Із канонічного розподілу Гіббса для будь-яких класичних систем витікає важливий наслідок, який називається (не зовсім точно) теоремою про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності. На ній базується класична теорія теплоємностей газів, рідин і твердих тіл.

Теорема рівномірного розподілу енергії за ступеням вільності в класичних системах полягає в тому, що середнє значення кінетичної енергії, що припадає на кожний поступальний та кожний обертальний ступінь вільності молекули, дорівнює $\frac{kT}{2}$, а на кожний коливний ступінь вільності припадає середня енергія, що дорівнює kT.

Середнє значення *кінетичної енергії* молекули класичного газу

$$\overline{E} = i \cdot \frac{kT}{2}, \tag{6.4.1}$$

де i – число поступальних та обертальних ступенів вільності молекули.

Для розрахунку середнього значення *повної енергії* молекули необхідно врахувати ще і внесок коливних ступенів вільності.

У відповідності з класичною теорією, *теплоємність ідеального газу визначається лише числом поступальних та обертальних ступенів вільності молекули даного газу і не залежить від температури газу.*

$$C_V = \frac{i}{2}R, \tag{6.4.2}$$

$$C_p = \left(\frac{i}{2} + 1\right)R, \tag{6.4.3}$$

де i - це число ступенів вільності.

Відношення молярних теплоємностей:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \tag{6.4.4}$$

Для *одноатомного газу*, де молекули газу здійснюють лише *поступальний рух* $i = 3$, то

$$C_V = \frac{3}{2}R, \tag{6.4.5}$$

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R, \tag{6.4.6}$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}. \tag{6.4.7}$$

Для *двоатомного газу*, де молекула має *три поступальних* ступеня вільності та *два обертальних*, тобто для неї число ступенів вільності $i = 5$

$$C_V = \frac{5}{2}R, \tag{6.4.8}$$

$$C_p = C_V + R = \frac{7}{2}R, \tag{6.4.9}$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5}. \tag{6.4.10}$$

Для *багатоатомного газу*, молекула якого має шість ступенів вільності: три поступальних та три обертальних, отже, $i = 6$. Тоді для теплоємностей C_p та C_V багатоатомних газів маємо:

$$C_V = 3R, \tag{6.4.11}$$

$$C_p = C_V + R = 4R, \tag{6.4.12}$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{4}{3}. \tag{6.4.13}$$

Експериментальні результати доводять, що явища в газах відбуваються так, що основний внесок в теплоємність чомусь дають не всі, а тільки деякі ступені вільності. Класична теорія не змогла послідовно пояснити це. Труднощі та недоліки класичної теорії вдалось подолати лише при врахуванні квантової природи частинок, з яких складається речовина.

§6.5. КВАНТОВА ТЕОРІЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

Обчислення статистичної суми за станами однієї молекули. Поділ теплоємності на складові, які відповідають поступальному,

коливальному і обертальному руху молекули. Обчислення складових теплоємності і порівняння результатів з експериментальними даними

Статистична сума за станами однієї молекули обраховується згідно формули:

$$Z = \left(\sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \xi(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2. \qquad (6.5.1)$$

Даний результат буде завжди мати місце, якщо система складається із двох однакових підсистем. Як наслідок тотожності частинок дійсне число мікростанів системи при заданих значеннях енергій ε_1 і ε_2 буде вдвоє менша добутку $\xi(\varepsilon_1)\xi(\varepsilon_2)$. Тоді

$$Z = \frac{1}{2} \left(\sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \xi(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right)^2. \qquad (6.5.2)$$

Узагальнення даного виразу на систему із N частинок має вигляд:

$$Z = \frac{1}{N!} (Z^*)^N, \qquad (6.5.3)$$

де

$$Z^* = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \xi(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad (6.5.4)$$

У квантовій теорії для розрахунку теплоємності C_V зручно користуватися виразом:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \qquad (6.5.5)$$

Для теплоємності системи маємо:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{оберт}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{внутр}}; \qquad (6.5.6)$$

$$C_{\text{пост}} = \frac{\partial U_{\text{пост}}}{\partial T}, \quad C_{\text{оберт}} = \frac{\partial U_{\text{оберт}}}{\partial T}, \quad C_{\text{кол}} = \frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T}, \quad C_{\text{внутр}} = \frac{\partial U_{\text{внутр}}}{\partial T}. \tag{6.5.7}$$

Поступальні ступені вільності збудженні при всіх реальних температурах, причому їх внесок до теплоємності можна розрахувати класичними методами, тобто, кожний поступальний ступінь вільності молекули даватиме внесок до теплоємності, що дорівнює $\frac{k}{2}$.

Для *обертальної ступені вільності* $C_V^{(\text{оберт})} = k$, що відповідає класичному внеску при *високих температурах*. При *низьких температурах* внесок обертальних ступенів вільності до теплоємності визначається виразом:

$$C_V^{(\text{оберт})} = 3k\left(\frac{T_{\text{кр}}^{(\text{оберт})}}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_{\text{кр}}^{(\text{оберт})}}{T}}. \tag{6.5.8}$$

Коливні ступені вільності при *високих температурах* дають внесок одного коливного ступеня вільності у теплоємність, що співпадає з класичним внеском, тобто $C_V^{(\text{кол})} = k$, а при *низьких температурах*:

$$C_V^{(\text{кол})} = 3k\left(\frac{T_{\text{кр}}^{(\text{кол})}}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_{\text{кр}}^{(\text{кол})}}{T}}. \tag{6.5.9}$$

З виразу (6.5.5) видно, що при $T \to 0$ внесок коливних ступенів вільності у теплоємність експоненціально зменшується, як і у випадку обертальних ступенів вільності.

Внутрішні (електронні) ступені вільності при *реальних температурах*, як правило, не збуджуються і внеску до теплоємності не дають.

Квантова теорія теплоємності газів усунула всі недоліки класичної теорії і правильно пояснила експериментальні результати.

Задачі до розділу 6

1*. Обрахувати термодинамічний потенціал одноатомного ідеального газу.

Відповідь. $G = -NkT \ln \frac{kT}{P} \left(\frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$.

2*. В вертикальній циліндричній посудині висотою H знаходиться 1 моль одноатомного ідеального газу при температурі T. Знайти енергію і теплоємність, враховуючи наявність однорідного поля тяжіння.

Відповідь. $E = \bar{\varepsilon} N_A = \frac{5}{2} RT - \frac{mgHN_A}{e^{\frac{mdH}{kT}} - 1}$,

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2} R - R \left(\frac{mgH}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{mgH}{kT}}}{\left(e^{\frac{mgH}{kH}} - 1 \right)^2}.$$

3*. Знайти внутрішню енергію газу Ван-дер-Ваальса.

Відповідь. $U = \frac{3}{2} RT - \frac{a}{V}$.

4*. Обчислити коефіцієнти α_P, β_T і k_V для газу Ван-дер-Ваальса з точністю до лінійних членів за значеннями поправок aі b.

Відповідь. $\alpha_P = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV} \right)$; $\beta_T = \frac{1}{P} \left(1 - \frac{b}{V} + \frac{a}{PV^2} \right)$;

$$k_V = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{a}{RTV} \right).$$

5. Є система, яка займає об'єм V і складається з N частинок, причому система перебуває в стані термодинамічної рівноваги з термостатом.

Знайти імовірність того, що імпульс i-ої молекули лежить в межах:

$$[p_{ix},\ p_{ix} + dp_{ix}]$$
$$[p_{iy},\ p_{iy} + dp_{iy}]$$
$$[p_{iz},\ p_{iz} + dp_{iz}]$$

Відповідь. $dW(p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m\theta}} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$.

6. Знаючи розподіл Максвелла по проекціях імпульсу, знайти функцію розподілу по компоненті P_x.

Відповідь. $\rho(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m\theta}} e^{\frac{p_x^2}{2m\theta}}$.

7. Отримати розподіл Максвелла по модулю імпульсу для однієї частинки.

Відповідь. $\rho(p) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{(m\theta)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} p^2.$

8. Знайти функцію розподілу по кінетичній енергії для однієї частинки, вважаючи заданою функцію розподілу по модулю імпульсу.

Відповідь. $\rho(E_К) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\theta^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E_K}{\theta}} \sqrt{E_К}.$

9. Обчислити найбільш імовірну швидкість молекул $\upsilon_{\text{н.і.}}$, середню швидкість молекул $\bar{\upsilon}_{\text{с}}$ та середню квадратичну швидкість молекул $\bar{\upsilon}_{\text{с. кв.}}$.

Відповідь. $\upsilon_{\text{н.і.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$; $\bar{\upsilon}_{\text{с}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$; $\bar{\upsilon}_{\text{с. кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$

10. Одноатомний ідеальний газ перебуває в полі тяжіння Землі. Знайти його внутрішню енергію та теплоємність. Число молекул в стовпі такого газу стале.

Відповідь. $U = \frac{5}{2} kTN$; $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{5}{2} Nk.$

11. Газ складається з частинок енергія, яких зв'язана з імпульсом p співвідношенням $\varepsilon = c \cdot p$, де c - константа.

Знайти внутрішню енергію і теплоємність такого газу.

Відповідь. $U = N\bar{\varepsilon} = 3NkT$; $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3kN.$

12. Рівняння стану неідеального газу має вигляд:

$$pV = RT\left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \ldots\right),$$

Aі B - так звані віріальні коефіцієнти.

Користуючись виразом

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + x^2,$$
$$|x| << 1,$$

отримати рівняння реального газу Ван-дер-Ваальса.

Відповідь. $pV = RT\left(1 + \frac{Nb}{V} + \frac{N^2b^2}{V^2} - \frac{N^2a}{RTV}\right)$,
де $A = Nb - \frac{N^2a}{RT}$; $B = N^2b^2$.

13. Знайти внутрішню енергію газу Ван-дер-Ваальса. Для цього показати:

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

2) $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, то тоді $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$.

Проінтегрувавши отриманий вираз, знайти внутрішню енергію Ван-дер-Ваальса

3) $U = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V^2}$.

14. Для газу Ван-дер-Ваальса показати, що з точністю до лінійних членів

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

Для цього показати, що

1) $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

2) Використати результати попередніх задач для всіх відомих похідних.

15. Обчислити коефіцієнти

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T; k_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

для газу Ван-дер-Ваальса з точністю до лінійних членів по поправкам aі b.

Для цього показати:

1) $\alpha_p = \beta_T \cdot k_V \cdot p$.

2) Використати всі відомі нам похідні.

α_p - коефіцієнт об’ємного розширення;

β_T - коефіцієнт стиску;

k_V - коефіцієнт термічного розширення.

Розділ 7. КВАНТОВА СТАТИСТИКА ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

§7.1. РОЗПОДІЛИ ФЕРМІ І БОЗЕ

Різні моделі поведінки частинок. Модель Максвелла-Больцмана. Нерозрізненість частинок. Моделі Бозе-Ейнштейна і Фермі-Дірака. Вивід формул статистичних розподілів Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна із великого канонічного розподілу. Вивід цих самих формул комбінаторними методами. Умови переходу до розподілу Гіббса (Максвелла-Больцмана), критерій виродження

В класичній системі однакових частинок всі частинки не дивлячись на співпадання їх фізичних характеристик є *різними*. При цьому в класичній статистичній фізиці не враховується тотожність частинок.

Для класичної статистичної фізики має місце *закон*, або *розподіл Максвела-Больцмана*, який встановлює розподіл молекул газу за координатами та імпульсами (швидкостями) при наявності довільного потенціального силового поля.

У випадку класичних частинок функція розподілу має вигляд:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{E_k-\mu}{\theta}}}. \qquad (7.1.1)$$

В основу квантової статистики покладено два принципи, які не мають нічого спільного з уявленнями класичної фізики:

1) принцип тотожності, або принцип нерозпізнаності мікрочастинки – всі однакові частинки принципово не відрізняються одна від одної;

2) принцип Паулі (справедливий лише для ферміонів) – у кожному квантовому стані не може перебувати більш як одна частинка.

Згідно принципам квантової механіки частинки одного сорту не просто однакові за своїми властивостями, вони зовсім не відрізняються одна від одної. Два стани системи, які відрізняються тільки перестановкою частинок за їх допустимим (одночастинковим) станом, також не відрізняються один від одного.

В класичній механіці, навіть однаковим, частинкам ми можемо нанести мітки і по них розрізняти. В квантовій механіці ми цього зробити не можемо.

В квантові механіці в силу принципу невизначеності не можна прослідкувати за траєкторіями окремих частинок. На цьому побудований принцип *тотожності*, або *нерозпізнаності* частинок. Виходячи з принципу квантової нерозпізнаності (квантової тотожності) мікрочастинок, коли ніяким способом не можна розрізнити між собою квантові мікрочастинки одного сорту, всі мікростани будуть відповідати одному мікростану системи. А саме в силу повної нерозпізнаності мікрочастинок в квазікласичну формулу введений множник $\frac{1}{N!}$. Де $N!$ показує, що система, яка містить N частинок має $N!$ різних їх перестановок, що відповідають одному і тому ж мікростану системи.

Хвильова функція, яка не змінює свого знаку при заміні місцями двох частинок називається *симетричною*, а якщо змінює – *антисиметричною*.

$$\psi_\alpha\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \ldots, \vec{r_k}, \vec{r_i}, \ldots, \vec{r_N}\right) = \pm\psi_\alpha\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \ldots, \vec{r_i}, \vec{r_k}, \ldots, \vec{r_N}\right). \quad (7.1.2)$$

В системах, що описуються симетричними хвильовими функціями має місце *статистика Бозе-Ейнштейна.* Цій статистиці підлягають системи частинок з цілим спіном і їх називають *бозонами* (до них відносяться фотони і деякі ядра). Для цих систем не накладається обмеження на число частинок, що можуть знаходитися в даній клітинці 6-мірного фазового простору.

Для бозонів $n_k^{Б} = 0; 1; 2; \ldots; \infty$

$$\bar{n}_k^{Б} = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{\theta}} - 1}. \quad (7.1.3)$$

Вираз (7.1.3.) описує функцію розподілу для бозонів і називається *розподілом Бозе – Ейнштейна.*

В системах частинок, що описуються антисиметричними хвильовими функціями реалізується розподіл *Фермі-Дірака (статистика Фермі-Дірака)*. Цією статистикою описується поведінка систем *ферміонів* (електронів, протонів, нейтронів та ін.) - частинок, що підлягають принципу заборони Паулі і які мають напівцілий спін. В таких системах в одному квантовому стані може знаходитися не більше однієї частинки.

Для ферміонів $n_i^{Ф} = 0;\ 1.$

$$\bar{n}_k^{\Phi} = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{\theta}} + 1}. \qquad (7.1.4)$$

Вираз (7.1.4) описує функцію розподілу для ферміонів і називається *функцією розподілу Фермі – Дірака.*

Видно, що квантовий розподіл (7.1.3) і (7.1.4) можна записати в загальному вигляді:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{\theta}} \pm 1}, \qquad (7.1.5)$$

де знак «+» відноситься до розподілу Фермі, знак «-» – до розподілу Бозе. Статистики Бозе-Ейнштейна та Фермі-Дірака відрізняються законом розподілу частинок по кантовим станам.

Система частинок називається *виродженою*, якщо її властивості істотно відрізняються від властивостей систем, що підпорядковуються класичній статистиці. Виродження газу стає істотним при досить низьких температурах і великих густинах.

Критерій виродження. Система частинок називається *виродженою*, якщо її властивості задовольняють умові:

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} >> 1. \qquad (7.1.6)$$

Цю умову називають *критерієм виродження,* оскільки з її порушенням квантова система підлягає закону розподілу Максела-Больцмана. Тобто коли густина достатньо мала (газ розріджений) або температура достатньо висока і маса молекул не дуже мала, то вплив принципу Паулі на функцію розподілу стає неістотнім і розподіл Фермі-Дірака переходить в розподіл Максвелла-Больцмана.

Параметр виродження: *параметром виродження* називається величина A, що визначається

$$A = \frac{n_0 h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}, \qquad (7.1.7)$$

де n_0 - число молекул в 1 см^3 газу, m - маса молекули, T - абсолютна температура, k - стала Больцмана, h - стала Планка.

При $A << 1$, тобто при малому ступені виродження розподіли Бозе-Ейнштейна і Фермі-Дірака переходять в класичний розподіл Максвелла-Больцмана.

Температурний критерій виродження в газах:

$$T \leq T_{\text{В}}, \qquad (7.1.8)$$

де

$$T_{\text{В}} = \frac{h^2 n_0^{\frac{2}{3}}}{2\pi mk} - \text{ температура виродження.} \qquad (7.1.9)$$

Температурою виродження $T_{\text{В}}$ називається температура, нижче якої проявляються квантові властивості ідеального газу, зумовлені тотожністю часток, тобто $T_{\text{В}}$ - температура, при якій виродження стає істотним. Якщо $T >> T_{\text{В}}$, то поведінка системи частинок описується класично.

§7.2. ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ У МЕТАЛАХ

Вільні електрони в металах як вироджений Фермі-газ. Аналіз розподілу Фермі-Дірака. Рівень Фермі. Характеристична температура. Розподіл електронів за швидкостями і енергіями. Внутрішня енергія і теплоємність електронного газу в металах.

Електронний газ в металах завжди вироджений внаслідок малої маси електрона і великої густини частинок. Рівняння стану Фермі-газу при низьких температурах має вигляд:

$$pV = \frac{2}{3}U. \qquad (7.2.1)$$

З формули (7.2.1) видно, що в цій області тиску Фермі-газ не залежать від температури.

1. Розподіл Фермі – Дірака дає середнє число ферміонів в одночастинковому стані з енергією ε_k.
2. Розподіл Фермі – Дірака дає імовірність того, що даний одночастинковий стан з енергією ε_k зайнятий.

Енергетичний рівень, який відповідає максимальній енергії ферміона (при $T = 0$) називається *рівнем Фермі*.

Якщо $T \neq 0$, то той енергетичний рівень імовірність заповнення станів якого дорівнює $\frac{1}{2}$ називається *рівнем Фермі*. Вираз для рівня Фермі

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad (7.2.2)$$

де $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ - стала Планка поділена на 2π.

Для характеристичної температури електронного газу характерна така умова застосування: $T << T_{\text{В}}$. Газ при цьому буде вироджений, квантовий. $T_{\text{В}}$ - це температура виродження при якій

$$kT_{\text{В}} \sim \varepsilon_F. \qquad (7.2.3)$$

Зміст умови (7.2.3) полягає в тому, що більша частина електронів задіяна в тепловому русі, якщо середня енергія теплового руху порядку енергії Фермі. Якщо $T > T_{\text{В}}$, то газ не вироджений.

Температура виродження

$$T_{\text{В}} = (\frac{N}{V})^{\frac{2}{3}}\frac{h^2}{2\pi m k}. \qquad (7.2.4)$$

Розподіл електронів за швидкостями:

$$\bar{n}(\upsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\frac{m\upsilon_F^2}{2}-\mu}{\theta}} + 1}, \qquad (7.2.5)$$

де

$$\varepsilon_F = \frac{m\upsilon_F^2}{2}. \qquad (7.2.6)$$

Так як

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}, \qquad (7.2.7)$$

то розподіл електронів по імпульсах:

$$\bar{n}(p) = \frac{1}{e^{\frac{\frac{p_F^2}{2m} - \mu}{\theta}} + 1}. \qquad (7.2.8)$$

Розподіл електронів за енергіями:

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{E_k - \mu}{\theta}} + 1}. \qquad (7.2.9)$$

Внутрішня енергія електронного газу

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right], \qquad (7.2.10)$$

де

$$\varepsilon_F = kT_{\text{B}}. \qquad (7.2.11)$$

Вираз для теплоємності:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_{\text{B}}} N. \qquad (7.2.12)$$

При $T \sim 300$ К відношення $\frac{kT}{\varepsilon_F} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ і число частинок в об'ємі 1 см^3 буде порядку декількох відсотків від $\frac{N}{V}$. Тому вклад електронів в загальну теплоємність металів дуже малий і ним можна знехтувати. Отже, при $T \to 0$ теплоємність електронного газу прямує до нуля.

§7.3. ФОТОННИЙ ГАЗ

Рівноважне випромінювання як фотонний газ. Формула Планка. Закон Стефана-Больцмана. Закон зміщення Віна

Так як спін фотонів цілий, то газ фотонів є бозонним газом. А мікростан фотона задається:

1) хвильовим вектором $\vec{k}$;

2) енергією ε, або частотою ω;

3) поляризацією j.

Фотони, можуть випромінюватись і поглинатись стінками. В стані термодинамічної рівноваги встановлюється таке число фотонів, яке задовольняє умові рівноваги системи. Для системи при сталому об'ємі V і температурі T, то умовою рівноваги є мінімум вільної енергії. Умова мінімуму має вигляд:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = 0. \qquad (7.3.1)$$

Похідна

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \mu. \qquad (7.3.2)$$

В рівновазі хімічний потенціал фотонного газу дорівнює нулю ($\mu = 0$). Тобто хімічний потенціал в системі, число частинок якої залежить від температури і не є сталим, хімічний потенціал дорівнює нулю. Для бозонів нуль є найбільш можливе значення μ. Отже, фотонний газ вироджений при будь-яких температурах.

Розподіл *Бозе – Ейнштейна для фотонів*, який дає середнє число фотонів в одночастинковому стані буде записуватись у вигляді:

$$\bar{n}_{\vec{k},j} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k},j}}{\theta}-1}}. \qquad (7.3.3)$$

Формула Планка

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1}. \qquad (7.3.4)$$

Вираз (7.3.4) представляє формулу Планка, яка була виведена в грудні 1899 року і знаменувала собою початок квантової механіки. Формула (7.3.4) була перевірена експериментально і отримані результати співпадали в усьому інтервалі частот.

Закон Стефана-Больцмана

$$\rho = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4. \qquad (7.3.5)$$

Густина рівноважного випрмінювання пропорційна четвертій степені температури, де

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3\hbar^3}. \quad (7.3.6)$$

Закон Віна

$$\varepsilon_{\nu,T} = c\nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (7.3.7)$$

де c - швидкість світла у вакуумі;

$f\left(\frac{\nu}{T}\right)$ - універсальна функція відношення частоти випромінювання абсолютно чорного тіла до його температури.

Закон зміщення Віна: частота, що відповідає максимальному значенню проминевовипромінювальної здатності $\varepsilon_{\nu,T}$ абсолютно чорного тіла прямопропорційна його абсолютній температурі.

$$\nu_{\max} = b_1 T, \quad (7.3.8)$$

де b_1 - постійна величина, що залежить від виду функції $f\left(\frac{\nu}{T}\right)$.

Інша форма запису *закону зміщення Віна*

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}. \quad (7.3.9)$$

Довжина хвилі, що відповідає максимальній проминевовипромінювальній здатності $\varepsilon_{\nu,T}$ абсолютно чорного тіла обернено пропорційна до його абсолютної температури.

§7.4. ВИРОДЖЕНИЙ БОЗЕ-ГАЗ

Ідеальний Бозе-газ при низьких температурах. Явище Бозе-конденсації. Поняття про надплинність і надпровідність

Ідеальний Бозе-газ – це сукупність слабо взаємодіючих бозонів. Для Бозе-газів, які складаються із атомів і молекул, температура виродження значно менша температури конденсації. Для газу, що складається з бозонів, підтверджується розподіл Бозе. При $T \leq T_0$ розподіл має вигляд:

$$\overline{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} - 1}. \qquad (7.4.1)$$

Тиск Бозе-газу в умовах сильного виродження при $T < T_0$ не залежить від об'єму і визначається тільки температурою. В цьому випадку бозонний газ подібний до насиченої пари.

$$p = \frac{2}{3}AT^{\frac{5}{2}}. \qquad (7.4.2)$$

Ентропія

$$S = \frac{5}{3}AVT^{\frac{3}{2}}. \qquad (7.4.3)$$

З виразу (7.4.3) видно, що $S = 0$ при $T = 0$.

При достатньо малих температурах Бозе-газу для нього стає характерним своєрідне явище виродження, коли частина бозонів переходить у стан з імпульсом, який дорівнює нулю. Такий стан називається *Бозе-конденсацією*. Або *Бозе–конденсація* - це явище осідання бозонів на найнижчий енергетичний рівень.

Для бозонів характерне явище надтекучості бозонного газу. Н*адтекучість* це властивість газу, в якому відбулася Бозе – конденсація.

Надплинність також належить до квантового явища при низьких температурах, яку відкрив П.Л. Капіца у 1937 році для ${}^4_2He$. Поява надплинності можлива тільки в системах частинок, які описуються статистикою Бозе-Ейнштейна. На основі цього була предбачена надплинність рідкого ${}^3_2He$, яку експериментально відкрито у 1974 році при температурі, нижчій 0,00265 К, і тиску близько 34 атм. При знижені тиску до 21 атм температура переходу рідкого ${}^3_2He$ у надплинний стан зменшується до 0,0024 К.

Якщо бозонний газ – це газ заряджених бозонів, то явище надтекучості зарядженого бозонного газу приводить до явища надпровідності. *Надпровідність* - явище різкого зменшення електричного опору деяких металів (сплавів, сполук) при температурі близькій до абсолютного нуля. Виникнення надпровідності зумовлене взаємодією електронів провідності з кристалічною решіткою. Явище надпровідності пов'язане з явищем надтекучості в газі куперовських пар зв'язаних електронів з антипаралельними спінами. Результуючий спін і орбітальний момент такої пари дорівнюють нулю.

Енергія зв'язку купервських пар залежить від параметрів «електронного газу»

$$E = 4\pi\hbar\omega e^{-\frac{2\pi^2\hbar^2\upsilon}{g^2p^2}}, \tag{7.4.4}$$

де $\hbar$ - стала Планка;

ω - дебаївська частота;

g - константа, яка характеризує взаємодію електрона з фононами;

υ, p - швидкість і імпульс електрона на фермі-рівні.

Температуру $T_к$, нижче якої спостерігається перехід провідника в надпровідний стан, називається *критичною*.

§7.5. КВАНТОВА ТЕОРІЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТВЕРДИХ ТІЛ

Класична теорія. Теплоємність при низьких температурах. Модель Ейнштейна. Недоліки теорії Ейнштейна. Нормальні моди. Фонони. Модель Дебая. Температура Дебая. Вивід формули для теплоємності, виходячи із уявлень про фонони

Згідно з *класичною теорією* теплоємності твердих тіл, теорему Больцмана про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності, можна застосовувати як до твердих тіл, так і до газів. Виходячи з неї на кожен ступінь вільності коливального руху припадає енергія kT.

Питома молярна теплоємність при сталому об'ємі для твердого тіла дорівнює

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V \tag{7.5.1}$$

або

$$C_V = 3R, \tag{7.5.2}$$

де $R = N_a k$ - газова стала.

При достатньо високих температурах молярна теплоємність C_V всіх твердих тіл не залежить від температури і дорівнює $3R$. Умовою цього є нерівність

$$kT >> \hbar\omega, \tag{7.5.3}$$

(ω - кутова частота коливань атома в твердому тілі). При *низьких температурах* класичний результат $C_V = 3R$ перестає бути вірним. Умова (7.5.3) в застосуванні до класичного наближення може бути записана в еквівалентному вигляді

$$T >> \theta, \tag{7.5.4}$$

де θ - температурний параметр, що характерний для даної речовини.

Якщо температура зменшується і нерівність (7.5.3) перестає виконуватися, то питома теплоємність C_V повинна швидко зменшуватися, досягати нуля при $T \to 0$.

Щоб полегшити квантовомеханічний розгляд атомних коливань твердого тіла, було прийнято спрощену модель, в якій кожний атом коливається незалежно від інших з частотою ω, однаковою для всіх трьох напрямків. Тверде тіло складається із N атомів і воно еквівалентне, таким чином, ансамблю із $3N$ незалежних одномірних осциляторів, що коливаються з частотою ω. Можливі квантові стани кожного осцилятора мають енергію

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \tag{7.5.5}$$

де n квантове число, що може приймати значення $0,\ 1,\ 2,\ \ldots$

Використовуючи зроблені в цій моделі наближення, Ейнштейн в 1907 році вперше отримав вираз для теплоємності твердого тіла, основаного на нових квантових ідеях та пояснив експериментальні дані про теплоємності твердих тіл, що протирічать класичній теорії. Вираз має вигляд

$$C_V = 3R\frac{\omega^2 e^{\omega}}{(e^{\omega} - 1)^2}, \tag{7.5.6}$$

де

$$\omega \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\theta}{T}. \tag{7.5.7}$$

Математичний аналіз одночасних коливань всіх атомів твердого тіла показує, що опис цих коливань в термінах індивідуальних зміщень, що зазнають окремі атоми не є вірними. В дійсності прості гармонічні коливання здійснюють групи атомів – це так звані *нормальні моди* коливань твердого тіла.

В кристалічних діелектриках основну роль грає передача енергії зв'язаних коливань вузлів решітки. В першому наближенні цей процес можна представити у вигляді поширення в кристалі набору гармонічних пружних хвиль, що мають різні частоти ν_i. В квантовій теорії цим хвилям співставляють квазічастинки – *фонони* – з енергіями $h\nu_i$ і імпульсами $\frac{h\nu_i}{v}$, де v - швидкість пружних хвиль (швидкість звуку).

Теплоємність кристалу при низьких температурах пропорційна T^3 (*закон Дебая)*:

$$C_{\text{c}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4 N_A k}{5T_{\text{c}}^3} T^3, \qquad (7.5.8)$$

де T_{c} - температура Дебая.

Температура Дебая визначається виразом

$$T_{\text{c}} = \frac{h\nu_{\max}}{k}, \qquad (7.5.9)$$

де h - стала Планка; k - стала Больцмана.

Задачі до розділу 7

1*. Знайти середнє число частинок в квантовому стані α без врахування принципу тотожності.

Відповідь. $\bar{n}_\alpha = Ne^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}}$.

2*. Показати, що квантовий розподіл $\bar{n}_\alpha \approx e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}$ переходить в розподіл Максвелла-Больцмана при умові до застосування класичної статистики.

Відповідь. $dW = \frac{1}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$.

Це і є розподіл Максвелла-Больцмана

$$dW\left(x, y, z, p_x, p_y, p_z\right) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

$$Z = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

з вирахуваним нормуючим множником (при $U = 0$).

3*. Показати, що для бозонного газу хімічний потенціал при зменшенні температури монотонно зростає.

Відповідь. $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{1}{T} \frac{\int_0^\infty (\varepsilon - \mu) F(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^\infty F(\varepsilon) d\varepsilon}$.

Для ідеального Бозе-газу $\mu \leq 0$. Тому $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$.

4*. Визначити залежність енергії електронного газу від температури поблизу абсолютного нуля.

Відповідь. $U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$.

Знайдений вираз якісно вірно передає залежність енергії від температури при $T \to 0$. Більш точний результат враховує зміну хімічного потенціалу при зменшенні температури і приводить до формули (7.2.10), що приведена в тексті.

5. Маємо систему з двох бозонів, кожен з яких може перебувати в одночастинкових станах $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ з енергіями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$.

Записати всі можливі мікростани з допомогою чисел заповнень.

Записати хвильові функції системи в цих мікростанах.

Записати енергію системи в цих мікростанах.

Примітка. Одночастинковий стан – це стан однієї частинки, яка описується певною хвильовою функцією і певною енергією. Мікростан всієї системи задається хвильовою функцією, яка є добутком одночастинкових хвильових функцій.

Відповідь. Можливі 3 числа заповнення. $E_\alpha = \sum_{i=1}^{S} \varepsilon_i n_i^\alpha$.

6. Маємо систему з двох ферміонів, кожен з яких може перебувати в одночастинкових станах $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ з енергіями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$.

Записати всі можливі мікростани з допомогою чисел заповнень.

Записати хвильові функції системи в цих мікростанах.

Записати енергію системи в цих мікростанах.

Відповідь. Див. примітку задачі 5.

7. Маємо мікростан

$$n_1 = 0$$
$$n_2 = 2$$
$$n_3 = 0$$
$$n_4 = 1$$
$$n_5 = 0$$
$$n_6 = 1$$
$$n_{i\geq 7} = 0$$

1. Скільки частинок містить система?
2. Ферміони це чи бозони?
3. Записати хвильову функцію системи в цьому мікростані.

Відповідь. 4 частинки. Бозони.

8. Маємо мікростан

$$n_1 = 1$$
$$n_2 = 0$$
$$n_3 = 1$$
$$n_4 = 0$$
$$n_5 = 0$$
$$n_6 = 1$$
$$n_{i\geq 7} = 0$$

Вважати, що це ферміони.

1) Скільки частинок містить система?

2) Записати хвильову функцію системи в цьому мікростані.

Відповідь. 3 частинки.

9. Обчислити середню енергію квантового лінійного гармонічного осцилятора.

Відповідь. $\bar{\varepsilon} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} - 1}\right)$.

10. Чому дорівнює число фотонів з частотою в інтервалі від $\nu = 5{,}15 \cdot 10^{14}$ до $\nu + d\nu = 5{,}20 \cdot 10^{14}$ Гц при $T = 3000$ К в порожнині об’ємом $V = 1$ м^3?

Відповідь. $dN = 3{,}3 \cdot 10^{14}$.

11. Визначити енергію випромінювання, що приходиться на фотони з частотами від $5{,}15 \cdot 10^{14}$ до $5{,}20 \cdot 10^{14}$ Гц при $T = 3000$ К в порожнині об'ємом 1 м^3.

Відповідь. $dU = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Дж.

12. Чому дорівнює число електронів з кінетичною енергією від 2,0 до 2,1 еВ в 1 см^3 срібла при 100 К? Визначити повне число вільних електронів.

Відповідь. $dN = 9{,}6 \cdot 10^{20}$; $N = 5{,}9 \cdot 10^{22}$.

13. При якій густині електрони з температурою $T = 10^6$ К підлягають статистиці Больцмана? Які висновки можна звідси зробити для фізики плазми? Ваговий множник g прийняти рівним 2.

Відповідь. $\frac{N}{V} << \frac{g(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = 5 \cdot 10^{30}$ м$^{-3}$.

14. Чому дорівнює температура поверхні Сіріуса ($\lambda_{\max} = 2590 \cdot 10^{-10}$ м)?

Відповідь. $T = 11200$ К.

15. Чому дорівнює тиск світла для випромінювання абсолютно чорного тіла з температурою 10^6 К?

Відповідь. $p = \frac{4}{3}\frac{\sigma}{c}T^4 = 2{,}6 \cdot 10^3$ атм.

16. Знайти ентропію чорного випромінювання.

Відповідь. Виходимо з основного рівняння термодинаміки, закону Стефана-Больцмана і закону світлового тиску. Звідси дістанемо $dS = \frac{4}{3}ad(T^3V)$, що після інтегрування дає $S = \frac{4}{3}aT^3V + S_0$.

17. Знайти вільну енергію чорного випромінювання.

Відповідь. $F = U - TS = -\frac{1}{3}aT^4V - TS_0$.

18. Знайти термодинамічний потенціал чорного випромінювання.

Відповідь. $\Phi = -TS_0$.

Розділ 8. ФЛУКТУАЦІЇ І БРОУНІВСЬКИЙ РУХ

§8.1. ФЛУКТУАЦІЇ

Поняття флуктуації. Розрахунок флуктуації за допомогою канонічного розподілу Гіббса. Флуктуації основних термодинамічних величин. Флуктуації випромінювання

Статистична фізика підводить до висновку про те, що в системі обов'язково відбуваються самовільні відхилення від рівноважного стану. При цьому значення тиску, густини і інших величин хаотично коливаються навколо деяких середніх або як їх ще називають рівноважних значень. Невпорядковані спонтанні відхилення якого-небудь параметра від його рівноважного значення, що виникають внаслідок хаотичності внутрішнього руху в системі, називаються *флуктуаціями цієї фізичної величини.*

$$\sigma_F = \frac{\sqrt{\overline{\left(f-\overline{f}\right)^2}}}{\overline{f}}, \tag{8.1.1}$$

де $f = f(q,p)$ - аддитивна фізична величина, яка описує систему;
$\overline{f}$ - середнє значення величини.

Вираз (8.1.1) показує, що відносна флуктуація (або дисперсія) величини є дуже малою, тобто можна записати

$$\frac{\overline{|\Delta f|}}{\overline{f}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{8.1.2}$$

З виразу (8.1.2) випливає, що всі аддитивні фізичні величини, які описують макросокпічну систему, з величезною точністю залишаються постійними і рівними своїм середнім значенням і зазнають зовсім незначних флуктуацій відносно цих середніх значень.

Відносну флуктуацію можна обрахувати також за формулою

$$\eta_F = \frac{\delta_F}{\overline{f}}. \tag{8.1.3}$$

Системи, що знаходяться в рівновазі з термостатом, підлягають канонічному розподілу Гіббса. Температура, число частинок і зовнішні параметри таких систем вважаються фіксованими, а енергія і деякі інші характеристики флуктують біля рівноважних значень. Згідно (8.1.1) розрахунок флуктуацій потребує знаходження середніх по розподілу Гіббса.

Формула для розрахунку флуктуацій енергії

$$\delta_E = kT\sqrt{\frac{3}{2}N}. \tag{8.1.4}$$

Відносні флуктуації енергії

$$\eta_E = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \tag{8.1.5}$$

Знаходження флуктуацій числа частинок

$$\delta_N = \sqrt{N}. \tag{8.1.6}$$

Відносні флуктуації числа частинок

$$\eta_N = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{8.1.7}$$

Вираз для флуктуації основних термодинамічних величин можна написати через ймовірність довільної флуктуації у виділеній підсистемі

$$dW(a) = const\ e^{-\frac{\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta V}{2kT}}da, \tag{8.1.8}$$

де ΔT, ΔS, Δp і ΔV - зміни величин, що виникли в результаті флуктуації.

Щоб система була стійка по відношенню до флуктуацій, необхідно, щоб виконувалася умова

$$\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V > 0, \tag{8.1.9}$$

тобто при будь-якому відхиленню від рівноваги різниця повинна бути додатна.

Формула для знаходження флуктуації об’єму системи при постійній температурі

$$dW(V) = const\ e^{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(V-V_0)^2}{2kT}} dV. \qquad (8.1.10)$$

Вимоги до стійкої рівноваги у виразі (8.1.10)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \qquad (8.1.11)$$

Флуктуації об’єму

$$\delta_V = \sqrt{\overline{\Delta V^2}} = \frac{V}{\sqrt{N}}. \qquad (8.1.12)$$

Відносні флуктуації об’єму

$$\eta_V = \frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (8.1.13)$$

Флуктуації густини

$$\delta_\rho = \rho\eta_\rho. \qquad (8.1.14)$$

Відносні флуктуації густини

$$\eta_\rho = \eta_V. \qquad (8.1.15)$$

Формула розподілу відхилень від рівноважних значень об’єму і температури

$$dW(V,T) = const\ e^{-\frac{1}{2kT}(\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V)} dVdT \qquad (8.1.16)$$

або

$$dW(V,T) = const\ e^{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{\Delta V^2}{2kT}} e^{-\frac{C_V \Delta T^2}{2kT^2}} dVdT. \qquad (8.1.17)$$

Даний вираз показує, що флуктуації температури і об’єму статистично незалежні і їх можна розглядати окремо один від одного.

Флуктуація температури:

$$\delta_T = \sqrt{\frac{kT^2}{C_V}}. \qquad (8.1.18)$$

Для стійкості системи відносно флуктуацій необхідно, щоб $C_V > 0$.

Формула розподілу відхилень від рівноважних значень ентропії і тиску

$$dW(S,p) = const\ e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT}} dSdp \qquad (8.1.19)$$

або

$$dW(S,p) = const\ e^{-\frac{\Delta S^2}{2kC_p}} e^{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \frac{\Delta p^2}{2kT}} dSdp. \qquad (8.1.20)$$

Звідси також слідує, що флуктуації ентропії і тиску незалежні.

Вираз для флуктуацій ентропії

$$\delta_S = \sqrt{kC_p}. \qquad (8.1.21)$$

Вираз для флуктуацій тиску

$$\delta_p = \sqrt{kT \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \right|}. \qquad (8.1.22)$$

Вираз для флуктуації енергії рівноважного електромагнітного випромінювання

$$\delta_{\Delta E} = \sqrt{\hbar\omega \Delta E + \frac{(\Delta E)^2 \pi^2 c^3}{V \omega^2 \Delta\omega}}. \qquad (8.1.23)$$

В області великих часто ($\hbar\omega >> kT$) можна залишити під коренем лише перший доданок. Йому можна дати чисто корпускулярне тлумачення. Нехай Δn - середнє число фотонів з частотою між ω і $\omega + \Delta\omega$. Тоді

$$E = \hbar\omega\Delta n, \tag{8.1.24}$$

то

$$\delta_{\Delta E} = \hbar\omega\delta_{\Delta n} = \hbar\omega\sqrt{\Delta n}. \tag{8.1.25}$$

При мали частотах домінує другий доданок, а першим можна знехтувати:

$$\delta_{\Delta E} \approx \sqrt{\frac{(\Delta E)^2\pi^2c^3}{V\omega^2\Delta\omega}}. \tag{8.1.26}$$

Цей вираз відповідає хвильовим уявленням про природу світла.

§8.2. БРОУНІВСЬКИЙ РУХ

Поняття про броунівський рух. Розрахунок середнього квадрата зміщення броунівської частинки

Броунівським рухом називається неперервний хаотичний рух дрібних за розмірами але макроскопічними за властивостями частинок речовини в рідині або газі. Це явище, в якому флуктуації легко спостерігаються. Броунівська частинка переміщується за рахунок хаотичних ударів багатьох молекул, що бомбардують її зі всіх сторін. Факт існування броунівського руху підтверджує статистичну теорію.

Середнє значення зміщення броунівської частинки для будь-якого параметра A

$$\overline{A} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} A, \tag{8.2.1}$$

де сума береться по всіх частинках.

Середнє квадратичне значення зміщення броунівської частинки

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{a}t, \tag{8.2.2}$$

де

$$a = 6\pi r\eta, \tag{8.2.3}$$

r - радіус броунівської частинки; η - коефіцієнт в'язкості тертя; t - час.

Задачі до розділу 8

1*. Знайти флуктуацію числа частинок квантового ідеального газу в довільному кантовому стані.

Відповідь. $\delta_n = \sqrt{\bar{n}},\ \delta_n = \sqrt{\bar{n}(1+\bar{n})},\ \delta_n = \sqrt{\bar{n}(1-\bar{n})}.$

2*. Знайти флуктуацію енергії рівноважного електромагнітного випромінювання, що приходиться на інтервал частот $\Delta\omega$.

Відповідь. $\delta_{\Delta E} \approx \sqrt{\frac{(\Delta E)^2\pi^2c^3}{V\omega^2\Delta\omega}}.$

3. Довести, що середнє квадратичне відхилення аддитивної величини від рівноважного значення дорівнює сумі середніх значень від квадратів відхилень цієї величини для окремих частин.

Відповідь. $\overline{(\Delta L)^2} = \sum_{i=1}^{n}\overline{(\Delta L_i)^2}.$

4. Показати, що відносна флуктуація будь-якої аддитивної функції стану системи обернено пропорційна кореню квадратному із числа незалежних частин, що входять в склад системи.

Відповідь. $\delta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$

5. Виразити відносну флуктуацію енергії системи, що підлягає канонічному розподілу, через середнє значення енергії і модуль канонічного розподілу θ.

Відповідь. $\delta_E = \frac{1}{\bar{E}}\sqrt{\overline{E^2} - \bar{E}^2} = \frac{\theta}{E}\sqrt{\frac{\partial\bar{E}}{\partial\theta}}.$

6. Знайти відносну флуктуацію енергії ідеального газу в ультрарелятивістському випадку, коли енергія ε однієї частинки зв'язана з її імпульсом p співвідношенням $\varepsilon = cp$, де c - швидкість світла.

Відповідь. $\delta_E = \frac{1}{\sqrt{3N}}.$

7. В області низьких температур $T << \theta_Д$ ($\theta_Д$ - температура Дебая), внутрішня енергія кристалу дорівнює $\frac{3}{5}\pi^4 Nk\frac{T^4}{\theta_Д}$. Визначити для кристалу відносну флуктуацію енергії і пояснити отриманий результат.

Відповідь. $\delta_E = 2\sqrt{\frac{5}{3}}\pi^{-2}\left(\frac{\theta_Д}{T}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\sqrt{N}}$.

8. Довести статистичну незалежність флуктуації ентропії і тиску. Знайти $\overline{\Delta S^2}$ і $\overline{\Delta p^2}$.

Відповідь. $\overline{\Delta S^2} = kC_P;\ \overline{\Delta p^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$.

9. Отримати вираз для $\overline{\Delta N^2}$, де N - число частинок, що знаходиться в певному об’ємі.

Відповідь. $\overline{\Delta N^2} = kTN^2V^{-2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

10. Обчислити середнє значення $\overline{\Delta T \Delta p}$.

Відповідь. $\overline{\Delta T \Delta p} = \frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

11. Знайти $\overline{\Delta S \Delta V}$, користуючись змінними T і V.

Відповідь. $\overline{\Delta S \Delta V} = kT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

12. Знайти $\overline{\Delta S \Delta T}$ і $\overline{\Delta V \Delta p}$.

Відповідь. $\overline{\Delta S \Delta T} = kT;\ \overline{\Delta V \Delta p} = -kT$.

13. Визначити середньо квадратичну флуктуацію числа частинок нерелятивістського ідеального газу, поміщеного в фіксованому об’ємі.

Відповідь. $\overline{\Delta N^2} = N$.

14. Набір однакових броунівських частинок в рідині поміщено в однорідне поле сили тяжіння з прискоренням g. Користуючись тим, що в стаціонарному стані стаціонарний потік частинок відсутній, а стаціонарний розподіл частинок описується формулою Больцмана,

знайти зв'язок між рухомістю b частинки і коефіцієнтом дифузії D.

Відповідь. $D = kTb$.

15. Знайти зв'язок між середнім значенням квадрату зміщення броунівської частинки за час τ в деякому напрямку і рухомістю частинки b.

Відповідь. $\bar{x}^2 = 2k_0Tb\tau$.

Розділ 9. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ

§9.1. КІНЕТИЧНЕ РІВНЯННЯ БОЛЬЦМАНА

Функція розподілу для нерівноважного макростану. Загальний вигляд кінетичного рівняння. Інтеграл зіткнень. Наближення часу релаксації

Функція розподілу для нерівноважного макростану

$$dn(\vec{r},\ \vec{v},\ t) = f(\vec{r},\ \vec{v},\ t)d\tau d\vec{v}, \qquad (9.1.1)$$

де $d\tau = dxdydz$; $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$.

Для фазових точок функція розподілу нерівноважного макростану

$$dn(q_i, t) = f(q_i, t)dg, \qquad (9.1.2)$$

де

$$dg = d\tau d\vec{\vartheta} = \prod_{i=1}^{6} dg_i. \qquad (9.1.3)$$

Рівняння, що описує зміну густини точок в шестимірному фазовому просторі:

$$\frac{df}{dt} + \sum_{i=1}^{6} \frac{\partial}{\partial q_i}\left(f\dot{q}_i\right) = \Sigma, \qquad (9.1.4)$$

де $\dot{q}_i$ - похідні компоненти швидкості зміщення фазової точки в фазовому просторі; $f\dot{q}_i$- це добуток проекції вектора густини потоку точок, що зображаються; $\sum_{i=1}^{6} \frac{\partial}{\partial q_i}\left(f\dot{q}_i\right)$ - операція, що представляє собою шестимірну дивергенцію вектора з проекціями $f\dot{q}_i$; $\sum$ - позначена густина джерел фазових точок.

Загальний вигляд кінетичного рівняння

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x\frac{\partial f}{\partial x} + v_y\frac{\partial f}{\partial y} + v_z\frac{\partial f}{\partial z} + \dot{v}_x\frac{\partial f}{\partial v_x} + \dot{v}_y\frac{\partial f}{\partial v_y} + \dot{v}_z\frac{\partial f}{\partial v_z} = \Sigma \qquad (9.1.5)$$

або скорочений запис

$$\frac{\partial f}{dt}+\vec{v}\ grad\ f+\dot{\vec{v}}\frac{\partial f}{\partial\vec{\vartheta}}=\Sigma. \qquad (9.1.6)$$

Фізичний зміст окремих членів рівняння (9.1.6): Σ описує зміну в розподілі частинок за швидкостями, що виникають в наслідок співударів молекул. Другий доданок в лівій частині цього рівняння відмінний від нуля тільки тоді, коли густина газу неоднакова в різних точках простору. Третій доданок в лівій частині рівняння (9.1.6) враховує дію на газову систему зовнішніх силових полів.

Кінетичне рівняння Больцмана можна записувати не тільки для класичних газів, а й для електронного газу в металі і напівпровідниках. Саме з рівняння Больцмана можна вияснити залежність таких фізичних величин, як електропровідність, опір від багатьох мікроскопічних параметрів.

Інтеграл зіткнень:

$$\sum=\int\left(p_{1'2'}^{12}f_{1'}f_{2'}-p_{12}^{1'2'}f_1f_2\right)d\vec{v}_2d\vec{v}_1'd\vec{v}_2'. \qquad (9.1.7)$$

Кінетичне рівняння Больцмана справедливе:

1. В наближенні парних зіткнень.
2. При умові $\frac{r_0}{l}<<1$,

де r_0- радіус молекул;
l - довжина вільного пробігу молекул.
І те і друге вимагає достатньо зрідженого газу.

Інтегродиференціальне рівняння відносно невідомої функції $f(\vec{v},\vec{r},t)$ (кінетичне рівняння Больцмана) має вигляд:

$$\frac{\partial f}{dt}+\vec{v}\ grad\ f+\dot{\vec{v}}\frac{\partial f}{\partial\vec{v}}=\left[\int p_{12}^{1'2'}(f_{1'2'}-f_1f_2)d\vec{v}_2d\vec{v}_1'd\vec{v}_2'\right]\vec{v}_1=\vec{v} \qquad (9.1.8)$$

Це рівняння справедливе не тільки для ідеальних газів, але і для недуже густих реальних газів.

Вираз для *наближеного часу релаксації*

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \qquad (9.1.9)$$

де f_0 - функція розподілу для рівноважного стану; τ - час релаксації.

Враховуючи, що $\frac{df_0}{dt} = 0$, то рівняння (9.19) запишеться у вигляді

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \qquad (9.1.10)$$

Розв'язком рівняння (9.1.10) є функція

$$f - f_0 = g(\vec{v}) e^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad (9.1.11)$$

де $g(\vec{v})$ - невідома функція, що знаходиться з початкових умов.

§9.2. ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ

Рівняння балансу для фізичної величини, яка характеризує перенос. Явища дифузії і теплопровідності

Явище переносу (теплопровідність, внутрішнє тертя і дифузія) складаються із виникнення в газах або рідинах направленого переносу маси (дифузія), кількості руху (внутрішнє тертя) і внутрішньої енергії (теплопровідність).

Рівняння балансу для фізичної величини, яка характеризує перенос

$$\frac{dZ_V}{dt} = -\oint_S \vec{j}_Z d\vec{S} + \int_V q_Z \, d\tau, \qquad (9.2.1)$$

де Z - фізична величина; $\vec{j}_Z$ - інтенсивність процесу переносу; Z_V - кількість Z всередині об'єму

$$Z_V = \int_V \tilde{Z} d\tau, \qquad (9.2.2)$$

де $\tilde{Z}$ - густина, тобто кількість цієї величини, яка приходиться на одиницю об'єму, $d\tau = dzdydz$.

Вираз (9.2.1) виражає інтенсивність внутрішніх процесів, що описуються з допомогою густини джерел q_Z, що показує, яка кількість Z створюється в одиниці об'єму за одиницю часу.

Диференційне рівняння, що виражає баланс Z

$$\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial t} = -div\vec{j}_Z + q_Z. \tag{9.2.3}$$

Неоднорідність густини речовини в системі викликає перехід частинок в напрямку протилежному градієнту густини. В цьому полягає *явище дифузії* в однорідній за хімічним складом системі. На основі дослідних даних для явища дифузії було знайдено вираз

$$\vec{j}_N = -D\ grad\ \rho, \tag{9.2.4}$$

де ρ - густина речовини;

D - коефіцієнт дифузії.

Або

$$dM = -D\frac{d\rho}{dx}dSdt, \tag{9.2.5}$$

де dM - маса першої компоненти, яка переноситься за час dt через елементарну площадку dS в напрямку нормалі x до розглядуваної площадки в сторону зменшення густини першої компоненти;

$\frac{d\rho}{dx}$ - градієнт густини;

D - коефіцієнт дифузії.

З термодинамічної точки зору причиною дифузії логічно рахувати наявність градієнту хімічного потенціалу μ, а не густини ρ. Тоді

$$\vec{j}_N = -D' grad\ \mu, \tag{9.2.6}$$

де

$$D' = \frac{\rho D}{kT}. \tag{9.2.7}$$

Наявність різниці температур викликає перехід теплоти від більш нагрітих областей до менш нагрітих. Передача теплової енергії здійснюється шляхом *теплопровідності.*

$$\vec{J}_Q = -\chi \ grad \ T, \qquad (9.2.8)$$

де χ - коефіцієнт теплопровідності, що залежить від властивостей речовини і температури.
Або

$$dQ = -\chi \frac{dT}{dx} dSdt, \qquad (9.2.8)$$

де dQ - кількість теплоти, що переноситься за час dt через площадку dS в напрямку нормалі x до цієї площадки в сторону зменшення температури;

$\frac{dT}{dx}$ - градієнт температури;

χ - коефіцієнт теплопровідності.

При наявності теплопровідності і електропровідності виникає термоелектрика, дифузія і теплопровідність викликають *термодифузію*. Термодинамічне співвідношення має вигляд:

$$\vec{J}_N = -D \ grad \ \mu - \gamma \ grad \ T. \qquad (9.2.10)$$

Вираз (9.2.10) враховує той факт, що потік частинок викликається не тільки градієнтом хімічного потенціалу (дифузія), але і наявністю різниці температур між різними точками системи (термодифузія).

Термодифузія приводить до того, що в суміші молекул різної маси при наявності градієнта температури, створюється різниця концентрацій частинок кожного сорту.

Явище внутрішнього тертя (в'язкості) обумовлено наявністю сил тертя між двома шарами газу або рідини, що переміщуються паралельно один одному з різними за величиною швидкостями.

$$dF = -\eta \frac{dv}{dx} dS, \qquad (9.2.11)$$

де dF - сила внутрішнього тертя, що діє на площадку dS поверхневого шару; $\frac{dv}{dx}$ - градієнт швидкості руху шарів в напрямку x, перпендикулярному до поверхні шару; η - коефіцієнт в'язкості.

§9.3. ЕЛЕМЕНТИ ТЕРМОДИНАМІКИ НЕОБОРОТНИХ ПРОЦЕСІВ

Потоки і діючі сили. Коефіцієнт Онзагера і співвідношення взаємності. Виробництво ентропії. Ефекти Зеєбека, Пельтьє і Томсона

Малі частини великої системи обмінюються енергією, частинками і т.д., тобто цей обмін з макросокпічної точки зору здійснюється в формі *потоків* різних величин I_i. Це вектори густини потоку відповідних фізичних характеристик або їх проекції.

Кількісні характеристики неоднорідностей в системі виступаючі як причини виникнення потоків, називаються в термодинаміці *силами* X_k. Залежність між потоком і силою можна записати у вигляді:

$$I = LX, \tag{9.3.1}$$

де L - деякий коефіцієнт пропорційності.
В теорії нерівноважних процесів постулюється таке загальне правило: потоки I_i і сили X_k, що утворюють їх, зв'язані лінійною залежністю:

$$I_i = \sum_k L_{ik} X_k, \tag{9.3.2}$$

де L_{ik} - величини, що називають кінетичними коефіцієнтами і які є функціями від інтенсивних параметрів системи.

Визначення коефіцієнтів L_{ik} полегшується завдяки постулату, введеному в термодинаміку Л. Онсагером: матриця кінетичних коефіцієнтів є сисметричною:

$$L_{ik} = L_{ki}. \tag{9.3.3}$$

З даного принципу (*з співвідношення взаємності* (9.3.3)) витікає наслідок: завжди існує явище, яке зворотне якому-небудь «паралельному» процесу. Так різниця температур викликає «прямий» процес – теплопровідність. Однак наявність градієнта температури в системі є однією із причин переносу речовини. Цей «паралельний» процес – термодифузія. Також слідує передбачити існування ефекту, зворотного термодифузії.

Із лінійних комбінацій

$$\vec{J}_Q = L_{QQ}\vec{X}_Q + L_{QN}\vec{X}_N; \tag{9.3.4}$$

$$\vec{J}_N = L_{NQ}\vec{X}_Q + L_{NN}\vec{X}_N. \tag{9.3.5}$$

випливає зв'язок кінетичних коефіцієнтів, що використовуються в рівняннях з коефіцієнтами теплопровідності, дифузії і термодифузії:

$$L_{QQ} = \chi T^2; \tag{9.3.6}$$

$$L_{NN} = DT; \tag{9.3.7}$$

$$L_{NQ} = \gamma T^2, \tag{9.3.8}$$

де χ, D, γ - коефіцієнти теплопровідності, дифузії і термодифузії відповідно.

Співвідношення взаємності Онсагера показують, що

$$L_{QN} = L_{NQ}. \tag{9.3.9}$$

Ентропія малої ділянки системи змінюється як наслідок взаємодії з сусідніми ділянками, так і за рахунок процесів, що протікають всередині неї. Таким чином, ентропія поступає в даний об'єм із зовні, а також *виробляється* в ньому самому. Рівняння балансу ентропії в кожній точці нерівноважної системи

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = -div\ \vec{J}_S + q_S, \tag{9.3.10}$$

де $\vec{J}_S$ - густина потоку; q_S - густина джерел ентропії.

Закон виробництва ентропії

$$q_S = \sum_i I_i X_i. \tag{9.3.11}$$

В металах і напівпровідниках процеси переносу заряду і енергії взаємозв'язані, так як здійснюється під впливом переміщення рухомих носіїв струму – електронів і дірок. Цей взаємозв'язок зумовлює ряд ефектів (Зеєбека, Пельтьє і Томсона), які називають *термоелектричними явищами.*

Вирази для густини постійного струму $\vec{j}$ і густини потоку енергії $\vec{u}$ в ізотропному металі або напівпровіднику у відсутності зовнішнього магнітного поля мають вигляд:

$$\frac{1}{\gamma}\vec{j} = -a\ grad\ T - grad\left(\varphi - \frac{\mu}{e}\right); \tag{9.3.12}$$

$$\vec{u} = -\chi\ grad\ T + \Pi\vec{j} + \left(\varphi - \frac{\mu}{e}\right)\vec{j}, \tag{9.3.13}$$

де μ - хімічний потенціал електронів; φ - електричний потенціал; e - абсолютна величина електрона; $(\mu - e\varphi)$ - електрохімічний потенціал; χ - коефіцієнт теплопровідності; γ - питома електропровідність; a - питома електрорушійна сила; Π - коефіцієнт Пельтьє.

Ефект Зеєбека полягає у виникненні електрорушійної сили $E_{\text{Т}}$ в замкнутому електричному колі, що складається із послідовно з'єднаних різнорідних провідників (або напівпровідників), якщо місця їх контактів (спаї) підтримують при різних температурах. Величину $E_{\text{Т}}$ називають *термоелектрорушійною силою*.

$$E_{\text{Т}} = -\oint_L a(grad\ T, dI) = -\int_L a dT, \tag{9.3.14}$$

де a - питома термоелектрорушійна сила; dI - зміна термоструму.

Термоелементом або *термопарою* називають просте замкнене електричне коло, що складається з двох різнорідних провідників (або напівпровідників). Термоелектрорушійна сила термоелемента визначається

$$E_{\text{Т}} = -\int_{T_a}^{T_b} a_1\, dT - \int_{T_b}^{T_a} a_2 dT = \int_{T_a}^{T_b} a_{12} dT, \tag{9.3.15}$$

де T_a і T_b - температура спаїв a і b; a_1 і a_2 - значення a для двох різних матеріалів 1 і 2 вітки термоелемента; $a_{12} = a_2 - a_1$ - питома диференціальна термоелектрорушійна сила для даної пари матеріалу:

$$a_{12} = \frac{dE_{\text{T}}}{dT}. \qquad (9.3.16)$$

Якщо інтервал температур $T_b - T_a$ невеликий, то

$$E_{\text{T}} = a_{12}(T_b - T_a). \qquad (9.3.17)$$

Ефект Зеєбека зумовлений трьома причинами:

1) перевагою дифузії носіїв струму в провіднику або напівпровіднику від нагрітого кінця до холодного (*об'ємна складова термо-е.р.с.*);

2) залежністю контактної різниці потенціалів від температури, яка взаємозв'язана з залежністю хімічного потенціалу μ від температури (*контактна складова термо-е.р.с*);

3) захвату електронами фононів, які здебільшого переміщуються від нагрітого кінця провідника до холодного і взаємодіють з електронами, викликаючи переважне переміщення їх в тому ж напрямку (*фононна складова термо-е.р.с.*).

Відповідно питома термо-е.р.с. a дорівнює сумі трьох складових:

$$a = a_{\text{O}} + a_R + a_{\Phi}, \qquad (9.3.18)$$

де

$$a_R = -\frac{1}{e}\frac{d\mu}{dT}. \qquad (9.3.19)$$

Ефект Пельтьє спостерігається, коли відбувається виділення або поглинання (в залежності від напрямку струму) теплоти, надлишкової над джоулівською і яку називають *теплотою Пельтьє*, що появляється в спаї різнорідних провідників при проходженні через спай постійного електричного струму.

Вираз для теплота Пельтьє при проходженні постійного струму I з першого провідника в другий на поверхні контакту за проміжок часу t запишеться

$$Q_{\Pi} = \Pi_{12}It = \Pi_{12}q, \qquad (9.3.20)$$

де

$$\Pi_{12} = \Pi_1 - \Pi_2 = -a_{12}T \qquad (9.3.21)$$

і

$$q = It. \qquad (9.3.22)$$

Явище Пельтьє обернене до явища Зеєбека. При проходженні термоструму в колі термоелемента в гарячому спаї теплота Пельтьє поглинається, а в холодному - виділяється. Явище Пельтьє в напівпровідниках використовують для створення достатньо економних і продуктивних холодильних установок.

Ефект Томсона полягає у виділені (або поглинанні) теплоти, яка надлишкова над джоулівською, при проходженні постійного струму по нерівномірно нагрітому однорідному провіднику або напівпровіднику. Кількість теплоти, що виділяється в одиниці об'єму за одиницю часу записується так

$$\omega = -div\ \vec{u} = div(\chi\ grad\ T) + \frac{1}{\gamma}j^2 + \tau(\vec{j},\ grad\ T), \qquad (9.3.23)$$

де τ - коефіцієнт Томсона, що пов'язаний з питомою термое.р.с. a провідника і коефіцієнтом Пельтьє Π *першим співвідношенням Томсона*:

$$\tau = -\left(\frac{d\Pi}{dT} - a\right) = -T\frac{da}{dT}. \qquad (9.3.24)$$

Друге співвідношення Томсона:

$$\Pi = aT. \qquad (9.3.25)$$

За одиницю часу в одиниці об'єму провідника виділяється теплота Томсона

$$\omega_T = \tau(\vec{j},\ grad\ T). \qquad (9.3.26)$$

Вираз для теплоти Томсона, що виділяється в ділянці провідника довжиною dl за проміжок часу t

$$dQ_T = \tau It\left(\frac{dT}{dl}\right)dl = \tau q\left(\frac{dT}{dl}\right)dl, \qquad (9.3.27)$$

де $q = It$ - заряд, що проходить за час t через поперечний переріз провідника; похідна $\frac{dT}{dl} > 0$, якщо струм йде в напрямку зростання температури провідника.

Явище Томсона пов'язано з тим, що в більш нагрітій частині провідника середня енергія носіїв струму більша, ніж в менш нагрітій.

Задачі до розділу 9

1*. Отримати закон мікроканонічного розподілу з допомогою принципу детальної рівноваги.

Відповідь. $\frac{dn_i}{dt} = \sum_k p_{ik}(n_k - n_i)$.

Для рівноважного стану характерний не залежний від часу розподіл ймовірностей станів. Якщо $\frac{dn_i}{dt} = 0$, то $n_i = n_k = const$. Це і є мікроканонічний розподіл.

2*. Показати, що при наявності зовнішнього поля $U(\vec{r})$ стаціонарним розв'язком кінетичного рівняння Больцмана є функція розподілу Максвелла-Больцмана.

Відповідь. Функція розподілу Максвелла-Больцмана

$$f = const\ e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{\vec{U}(r)}{kT}}$$

перетворює в нуль ліву частину кінетичного рівняння. При цьому інтеграл зіткнень також дорівнює нулю, так як має місце співвідношення

$$f_{1'} f_{2'} = f_1 f_2.$$

3*. Ознайомитися з доведеннями співвідношень взаємності Онсагера

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = -div\vec{j}_i$$

Відповідь. $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$.

Це і буде шукане співвідношення.

4*. Ентропія квантового статистичного ансамблю визначається формулою

$$S = -k\,\overline{\ln W_i} = -k \sum_i W_i \ln W_i,$$

де W_i - ймовірність виявлення системи в i -ому квантовому стані. Показати, що введена таким чином величина має такі властивості: вона адитивна для незалежних систем, має екстремум (максимум) в рівноважному стані системи і з плином часу монотонно зростає.

Відповідь. $\frac{dS}{dt} \geq 0$.

5. Оцінити середню довжину вільного пробігу молекули кисню при нормальних умовах, приймаючи ефективний діаметр молекули приблизно рівним $3 \cdot 10^{-10}$ м. Обрахувати середнє число співударів в секунду однієї молекули з іншими.

Відповідь. $z = \frac{\overline{v}}{l} \simeq 4{,}7 \cdot 10^9$.

6. Використовуючи кінетичне рівняння Больцмана в τ - наближенні для електронів провідності, показати, що у випадку сферичних енергетичних поверхонь поздовжні магнітні ефекти зникають, тобто нерівноважна добавка до функції розподілу не залежить від магнітного поля.

Відповідь. $f = f_0 + e\tau\left(\vec{v}\vec{E}\right)\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$. Як видно у вираз не входить магнітне поле. Отриманий результат справедливий для не дуже сильного магнітного поля, від якого не залежить час релаксації електронів провідності.

7. Ідеальний газ нагрівають при постійному тиску. Як змінюється при цьому середня довжина вільного пробігу l і число зіткнень z його молекул в секунду?

Відповідь. $l{\sim}T$; $z{\sim}T^{-\frac{1}{2}}$.

8. Ідеальний газ стискають ізотермічно. Знайти залежність довжини вільного пробігу l і числа зіткнень від тиску.

Відповідь. $l{\sim}\frac{1}{P}$; $z{\sim}p$.

9. Використовуючи τ - наближення кінетичного рівняння Больцмана і вважаючи час релаксації постійним, знайти коефіцієнт внутрішнього тертя для потоку газу в напрямку осі x, що має постійний градієнт проекції швидкості v_x, напрямлений вздовж осі y.

10. Коефіцієнт дифузії D водню в повітрі при $0\ ^\circ\mathrm{C}$ і тиску 1 атм складає $6{,}4 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$. Знайти діаметр перерізу зіткнення $r_{S_1} + r_{S_2}$ в передбаченні, що концентрація H_2 дуже мала.

Відповідь. $r_{S_1} + r_{S_2} = 2{,}7 \cdot 10^{-10}$ м.

ДОДАТКИ

САМОСТІЙНІ РОБОТИ

Самостійні роботи є невід'ємною частиною практичних занять. Таких робіт нами розроблено 10, які мають по два або три варіанти, в залежності від того яким матеріалом насичена та чи інша тема. Такі роботи рекомендуємо проводити перед початком кожного практичного заняття. Розраховані вони на 15-20 хвилин. Запропоновані самостійні роботи дають змогу перед заняттям повторити теоретичний матеріал, що поліпшує ефективність його використання при розв'язуванні задач.

Самостійна робота №1.
ВСТУП. ОПИС СИСТЕМИ

Варіант I

1. Яку систему називають макроскопічною?
2. Що таке стан термодинамічної рівноваги?
3. Основні положення молекулярно-кінетичної теорії.
4. Які існують макроскопічні параметри? Дати їх визначення
5. Що необхідно знати, щоб задати мікростан системи.

Варіант II

1. Який газ ми називаємо ідеальним газом?
2. Що таке аддитивні термодинамічні параметри? Навести їх приклади.
3. Які методи вивчення макроскопічних об'єктів ви знаєте? В чому полягає суть термодинамічного методу?
4. Що означає описати систему з макроскопічної точки зору?
5. Як записується сукупність s узагальнених координат та узагальнених імпульсів?

Варіант III

1. Який параметр системи ми називаємо термодинамічним? Макроскопічним?
2. Які параметри ми називаємо інтенсивними термодинамічними параметрами? Навести їх приклади.
3. В чому полягає суть статистичного методу? Його переваги те недоліки.

4. Мікроскопічний опис макроскопічної системи.
5. Які мікростани називаємо безмежно близькими?

Самостійна робота №2.
ФАЗОВИЙ ПРОСТІР

Варіант I

1. Яку точку називають фазовою?
2. Написати закони зміни координат та імпульсів.
3. Які мікростани називають стійкими?
4. Як задається функція розподілу в фазовому просторі?
5. Як знаходиться середнє значення фізичної величини за часом?

Варіант II

1. Як зображається фазова точка в фазовому просторі?
2. Дати означення фазової траєкторії.
3. Що являє собою статистичний ансамбль.
4. Дати фізичний зміст функції розподілу.
5. Написати умову нормування функції розподілу.

Варіант III

1. Як відображається фазова траєкторія у фазовому просторі?
2. Як записується ймовірність функції розподілу у фазовому просторі?
3. Записати значення довільної величини A, як функції мікростану системи.
4. Записати значення середнього за фазовим ансамблем.
5. В чому полягає суть ергодичної гіпотези.

Самостійна робота №3.
ТЕОРЕМА ЛІУВІЛЛЯ. ЗВ’ЯЗОК СТАТИСТИЧНОГО РОЗПОДІЛУ З АДДИТИВНИМИ ЗАКОНАМИ ЗБЕРЕЖЕННЯ

Варіант I

1. Закон збереження електричного заряду в електродинаміці. Записати вираз для нього через $div\ \vec{j}$.
2. Записати компоненти вектора швидкості в тривимірному просторі.
3. Записати загальний вигляд функції розподілу ρ для двох

інтегралів руху.

4. Записати функцію розподілу двох статистично незалежних систем.

5. Яким інтегралом визначається функція розподілу ізольованої системи?

Варіант II

1. Записати закон збереження фазових точок в фазовому просторі через узагальнену дивергенцію ($\underline{div}$).

2. Записати компоненти вектора швидкості руху фазової точки в фазовому $2s$- мірному просторі.

3. Записати вираз для теореми Ліувілля і дати його фізичний зміст.

4. Записати інтеграли руху від яких залежить функція розподілу ρ.

5. Запишіть загальний вираз, в якому показано, що функція розподілу ρ залежить від функції Гамільтона.

Варіант III

1. Записати вираз для узагальненої $\underline{div\ \vec{a}}$.

2. Дати іншу трактовку теореми Ліувілля ніж вона дається у виразі $\frac{d\rho}{dt} = 0$.

3. Дати означення статистично-незалежних систем.

4. Дати означення кожного із законів збереження і яким властивостям простору і часу вони задовольняють.

5. Записати вираз для $div\ \vec{a}$.

Самостійна робота №4.
СТАТИСТИЧНІ РОЗПОДІЛИ. ЗВ'ЯЗОК МІЖ СТАТИСТИКОЮ І ТЕРМОДИНАМІКОЮ

Варіант I

1. Відобразіть графічно і порівняйте мікроканонічний розподіл і розподіл Гіббса.

2. Показати, що ентропію можна визначити через логарифм фазового простору, який займає система.

3. Знайдіть вираз узагальненої сили через інтеграл станів системи.

4. Обрахувати вільну енергію одноатомного ідеального газу.

5. Статистичний характер другого закону термодинаміки.

Варіант ІІ

1. Запишіть канонічний розподіл Гіббса для системи N тотожних частинок.
2. Як пов'язаний канонічний розподіл густини ймовірності заданого значення енергії $\rho(E)$ з фазовою функцією густини ймовірності $f(E)$.
3. Статистичний зміст ентропії системи.
4. Користуючись виразом інтегралу станів для одноатомного ідеального газу, отримати вираз ентропії і термодинамічного потенціалу.
5. Теплоємність.

Самостійна робота №5.
ПОНЯТТЯ ЦІННОСТІ ВНУТРІШНЬОЇ ЕНЕРГІЇ. ТЕПЛОВА ТЕОРЕМА НЕРНСТА. НАСЛІДКИ ТЕОРЕМИ НЕРНСТА

Варіант І

1. Поняття цінності внутрішньої енергії.
2. Поведінка теплоємності при $T \to 0$.
3. Поведінка коефіцієнта теплового розширення при $T \to 0$.
4. Яку функцію називають функцією стану системи. Навести приклад.
5. Основна термодинамічна тотожність.

Варіант ІІ

1. Теплова теорема Нернста.
2. Недосяжність абсолютного нуля.
3. Флуктуації при низьких температурах.
4. Яку функцію називають функцією процесу системи. Навести приклад.
5. Максимальна робота процесу.

Самостійна робота №6.
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ

Варіант І

1. Властивості знайдених характеристичних функцій.

2. Внутрішня енергія.

3. Термодинамічний потенціал Гіббса.

4. Перший закон термодинаміки з врахуванням числа частинок.

5. Записати вирази для вільної енергії та ентальпії з врахуванням числа частинок.

Варіант II

1. Які функції найчастіше використовуються для встановлення зв'язку між зовнішніми і внутрішніми параметрами системи. Написати вирази для вільної енергії, термодинамічного потенціалу та ентальпії, невраховуючи першого принципу термодинаміки.

2. Вільна енергія системи.

3. Ентальпія.

4. Написати вирази для хімічного потенціалу.

5. Записати вирази для внутрішньої енергії та термодинамічного потенціалу Гіббса з врахуванням числа частинок.

Самостійна робота №7.
ЗАСТОСУВАННЯ СТАТИСТИЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЗІВ

Варіант I

1. Відобразіть графічно функцію розподілу Максвелла за абсолютною величиною швидкості. Як зміниться її графік із збільшенням температури T?

2. Запишіть ймовірність того, що молекула рівноважного газу має x -ву компоненту швидкості υ_x із інтервалу значень $\upsilon_x,\ \upsilon_x + d\upsilon_x$.

3. Перерахуйте експериментальні методи перевірки розподілу молекул за швидкостями.

4. Який розподіл молекул за швидкостями на різних висотах при постійній температурі T?

5. Який фізичний зміст постійних в рівнянні Ван-дер-Ваальса?

Варіант II

1. Порівняйте величини середньої, найбільш ймовірної і середньоквадратичної швидкостей газових молекул.

2. Із якого співвідношення слідує, що на кожну ступінь вільності поступального руху частинки в середньому приходиться енергія, що дорівнює $\frac{kT}{2}$.

3. Як пояснити явище розсіювання атмосфери планет в космічному просторі?

4. Обрахувати інтеграл станів для реального достатньо розрідженого газу.

5. В чому полягають труднощі класичної теорії теплоємності газів твердих тіл?

Самостійна робота №8. РОЗПОДІЛИ ФЕРМІ-ДІРАКА ТА БОЗЕ-ЕЙНШТЕЙНА. ФОТОННИЙ ГАЗ

Варіант I

1. Які частинки, крім електронів, підлягають статистиці Фермі-Дірака?
2. Чому дорівнює хімічний потенціал фотонного газу?
3. Із збільшенням температури функція Фермі $f_0(\varepsilon)$ симетрично розширяється по обидві сторони від енергії ε_F
4. Як отримати формулу Релея-Джинса з допомогою закону рівномірного розподілу енергії за степенями вільності?
5. Чому парамагнітна сприйнятливість електронного газу слабо залежить від температури?

Варіант II

1. Назвіть частинки, що відносяться до бозонів.
2. Намалюйте графік функції розподілу Фермі $f_0(\varepsilon)$ при температурі $T = 0$ К і $T \neq 0$ К.
3. Як залежить від температури енергія Фермі?
4. Знайдіть густину станів для фотонного газу.
5. Що таке абсолютно чорне тіло?

Варіант III

1. Якій статистиці підлягають π - мезони?
2. Який фізичний зміст має енергія Фермі?
3. Сформулюйте закон Стефана-Больцмана.
4. Пояснити якісно, чому електронний газ в металах при кімнатних температурах вносить малий вклад в теплоємність.
5. Із якої умови можна вирахувати хімічний потенціал ідеального Бозе-газу?

Самостійна робота №9.
ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ФЛУКТУАЦІЙ ТА БРОУНІВСЬКИЙ РУХ

Варіант I

1. Що таке броунівський рух?
2. Чому не можна використовувати флуктуації для побудови вічного двигуна другого роду?
3. Спираючись на вираз $dW(\Delta V)$, зробити висновок про знак похідної $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$.
4. Як потрібно розуміти твердження, що флуктуації температури і об'єму статистично незалежні?
5. Написати вираз для середнього квадрату броунівської частинки.

Варіант II

1. Що таке критична опалесценсія?
2. Як впливає температура на інтенсивність броунівського руху?
3. Ймовірність флуктуації об'єму при постійній температурі визначається рівністю

$$dW(\Delta V) = Ae^{\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2} d(\Delta V).$$

Обрахувати постійну нормування A.

4. Чому приведений вище вираз $dW(\Delta V)$ незастосовний для критичного стану?
5. Чи є статистично незалежними флуктуації температури і ентропії в однорідній системі?

Самостійна робота №10.
ЕЛЕМЕНТИ ФІЗИЧНОЇ КІНЕТИКИ

Варіант I

1. Чому коефіцієнт теплопровідності не залежить від тиску в тому випадку, коли середня довжина вільного пробігу значно менша лінійних розмірів посудини?
2. Записати формулу Сюзерленда для вільного пробігу і поясніть якісно залежність ефективного діаметру молекул від температури.
3. Отримайте вираз для коефіцієнта дифузії і знайдіть його зв'язок з іншими коефіцієнтами переносу для нейтрального газу.
4. При якому тиску середня довжина вільного пробігу молекул

азоту дорівнює 2 мм, якщо діаметр молекули азоту складає $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ м?

5. Який вигляд приймає кінетичне рівняння Больцмана в стаціонарному стані?

Варіант II

1. Встановіть зв'язок між коефіцієнтами теплопровідності і внутрішнього тертя.
2. При якому розрідженні газу коефіцієнт внутрішнього тертя зменшується обернено пропорційно концентрації n молекул?
3. Від чого залежить середнє число співударів за одиницю часу однієї молекули газу з іншими, якщо молекули можна вважати твердими кульками діаметром d?
4. Ідеальний газ стискають адіабатично. Як при цьому змінюється довжина вільного пробігу?
5. Вкажіть межі застосовності кінетичного рівняння Больцмана в τ - наближенні.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО КОЛОКВІУМА

Колоквіуми рекомендується проводити після вивчення відповідних розділів, тем. За програмою, по якій ми працюємо доцільно проводити не більше двох колоквіумів на семестр. Оскільки даний курс читається лише один семестр. Проведення таких колоквіумів дає можливість здобувачу освіти добре засвоїти теоретичний матеріал та успішно підготовитися до складання екзамену.

Колоквіум №1.
Розділ 2. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ
Розділ 3. СТАТИСТИЧНІ РОЗПОДІЛИ

1. Статистичний і термодинамічний методи вивчення властивостей макроскопічної системи.
2. Як задати стан макросистеми з макросокпічної точки зору? Навести приклади.
3. Як задати стан макросистеми з мікроскопічної точки зору (мікростан)?
4. Як зобразити мікростан системи в фазовому просторі?
5. Як пояснити зміст терміну фазова точка і траєкторія?
6. Довести самоперетин фазових траєкторій.

7. Пояснити зміст терміну статистичний ансамбль.

8. Який фізичний зміст функції розподілу?

9. Як записати нормування функції розподілу?

10. Як записати ймовірність перебування фазової точки макросистеми в об'ємі $\Delta\Gamma$ фазового простору?

11. Чи залежать фізичні величини, що характеризують макросистему від мікростану цієї системи і чому?

12. Сформулювати один із наслідків ергодичної гіпотези про рівність середніх по часу і середніх по фазовому ансамблю.

13. Теорема Ліувілля. ЇЇ наслідки.

14. Який зв'язок між симетрією простору і часу та інтегралами руху?

15. Які адитивні інтеграли руху ви знаєте?

16. Які системи називаються статистично-незалежними?

17. Чи є функція розподілу $\rho(q,p)$ аддитивним інтегралом руху?

18. Як залежить логарифм функції розподілу від аддитивних інтегралів руху?

19. Яким інтегралом руху визначається функція розподілу ізольованої системи?

20. Який статистичний ансамбль називається мікроканонічним?

21. Записати функцію розподілу для ізольованої системи (мікроканонічний розподіл і пояснити її фізичний зміст).

22. Обчислити сталу нормування мікроканонічного розподілу.

23. Обчислити ймовірність того, що енергія ізольованої системи лежить в межах $[dW(\varepsilon)] \in [\varepsilon,\ \varepsilon + d\varepsilon]$.

24. Ергодична гіпотеза та її суть.

25. Довести, що $\overline{H(q,p)} = E$ (при усереднені по мікроканонічному і канонічному ансамблю).

26. Пояснити термін «система в термостаті», «термостат».

27. Які системи називаються квазінезалежними?

28. Записати канонічний розподіл Гіббса та пояснити його фізичний зміст.

29. Пояснити поняття:1) ймовірність попадання фазової точки системи в окіл мікростану, що реалізує енергію системи; 2) ймовірність того, що серед систем статистичного ансамблю є системи з енергією, що лежать в інтервалі $[\varepsilon,\ \varepsilon + d\varepsilon]$, або ймовірність того, що енергія систем в термостаті лежить в межах $(\varepsilon,\ \varepsilon + d\varepsilon)$. Вивести необхідні математичні вирази.

30. Записати вираз для середнього значення фізичної величини по

мікроканонічному та канонічному ансамблю.

31. Фізичний зміст великого канонічного розподілу Гіббса.

32. Записати середнє значення фізичної величини по великому канонічному ансамблю Гіббса.

33. Співвідношення Гейзенберга і квантування фазового простору.

34. Як розрізняти два мікростани, якщо відповідні їм фазові точки попадають в об'єм $\Delta\Gamma = h^S$?

35. Записати квантовий канонічний розподіл Гіббса і сформулювати його фізичний зміст.

36. Виходячи з статистичного інтегралу отримати вираз для статистичної суми.

37. Як враховують квантування фазового простору, квантову усередненість мікрочастинок у виразах? Записати вираз.

38. Ентропія (означення, формула, вказати на малюнку де розташовані мікростани, які реалізують стан термодинамічної рівноваги).

Колоквіум№2.

Розділ 4. ОСНОВНІ ЗАКОНИ І МЕТОДИ ТЕРМОДИНАМІКИ

Розділ 5. ЗВ'ЯЗОК МІЖ СТАТИСТИКОЮ І ТЕРМОДИНАМІКОЮ

1. «Узагальнюючі сили».
2. Отримати співвідношення Гіббса-Гемгольца.
3. Пояснити термін «функція стану». Приклад.
4. Пояснити термін «функція процесу». Приклад.
5. Робота і теплота. Фізичний зміст цих понять.
6. Отримати вираз для першого начала термодинаміки.
7. Сформулювати перше начало термодинаміки для квазістатичних процесів і його фізичний зміст. Що виражає перший закон термодинаміки.
8. Отримати вираз першого закону термодинаміки для скінчених і замкнутих процесів.
9. Вічний двигун першого роду.
10. Отримати вираз другого начала термодинаміки для квазістатичних процесів, для елементарних процесів та сформулювати його фізичний зміст.
11. Ентропія як міра інформації.
12. Ентропія як міра хаосу в системі.

13. Які процеси називаються оборотними і необоротними? Їх приклади.

14. Рівноважні і нерівноважні процеси. Їх приклади.

15. Другий закон термодинаміки для рівноважних замкнутих і рівноважних скінчених процесів. Його фізичний зміст.

16. Закон зростання ентропії.

17. Другий закон термодинаміки для нестатичних процесів ізольованих систем.

18. Другий закон термодинаміки для нестатичних процесів неізольваних систем (нерівність Клаузіуса).

19. Наслідки другого закону термодинаміки.

20. Вічний двигун другого роду.

21. Цикл Карно.

22. Отримати вираз для основної термодинамічної тотожності.

23. Максимальна робота процесу.

24. Поняття температури.

25. Відносні температурні шкали.

26. Абсолютна температурна шкала.

27. Отримати вираз для абсолютної температури.

28. Статистична температура.

29. Поняття цінності внутрішньої енергії.

30. Третє начало термодинаміки (теплова теорема Нернста).

31. Наслідки теплової теореми Нернста: 1) поведінка теплоємності при $T \to 0$; 2) недосяжність абсолютного нуля; 3) поведінка коефіцієнта теплового розширення; 4) флуктуації при низьких температура.

32. Термодинамічні характеристичні функції.

33. Властивості характеристичних функцій.

34. Внутрішня енергія.

35. Вільна енергія.

36. Термодинамічний потенціал Гіббса.

37. Ентальпія.

38. Залежність термодинамічних потенціалів від числа частинок.

39. Хімічний потенціал.

40. Великий термодинамічний потенціал Гіббса.

ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ СТАЛІ

Швидкість світла у вакуумі $c = 2{,}998 \cdot 10^{8}\ \frac{\text{м}}{\text{с}}$.

Число Авогадро $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$

Універсальна газова стала $R = 8{,}314\ \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$

Постійна Больцмана $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

Елементарний заряд $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ *Кл*

Постійна Планка $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с;

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}054 \cdot 10^{-34}\ \text{Дж} \cdot \text{с}$$

Постійна Стефана-Больцмана $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}\ \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}^4}$

ЗМІСТ

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Сільвейстр Анатолій Миколайович
Моклюк Микола Олексійович

ТЕОРЕТИЧНА ФІЗИКА

СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ

Для здобувачів освіти фізико-математичних факультетів педагогічних закладів вищої освіти

Рекомендований до друку рішенням Вченої ради Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського
Протокол № від 2023 року

Підписано до друку 22.01.19.
Формат 64х90/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman.
Умов. друк. арк. 30,75. Обл.-вид. арк. 28,60.
Наклад 300 прим. Зам. № 18076.

Віддруковано з оригіналів замовника.
ФОП Корзун Д.Ю.

Видавець ТОВ «Нілан-ЛТД»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів
видавничої продукції серія DK № 4299 від 11.04.2012 р.
21027, а/с 8825, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21.
Тел.: (0432) 69-67-69, 603-000.
E-mail: info@tvoru.com.ua, http://www.tvoru.com.ua