

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
Кіровоградський державний педагогічний університет  
імені Володимира Винниченка

**ВОЛЧАНСЬКИЙ О.В., ГУР'ЄВСЬКА О.М., ПОДОПРИГОРА Н.В.**

# *Термодинаміка і статистична фізика*

*навчальний посібник*

Кіровоград – 2012

УДК 536(075.8)

ББК 22.317я73

В 29

В 29 **Волчанський О.В.** Термодинаміка і статистична фізика: навчальний посібник: [для студ. ф.-м. фак. вищ. пед. навч. закл.] / Волчанський О.В., Гур'євська О.М., Подопрігора Н.В. – Кіровоград: ТОВ «Сабоніт», 2012. – 431 с.

ISBN 966-642-242-5

**Рецензенти:** д.пед.н., проф., член-кореспондент НАПН України **Мартинюк Михайло Тадейович**, завідувач кафедри фізики і астрономії та методики їх викладання Уманського державного педагогічного університету імені Павла Тичини;

д.ф.-м.н., проф., академік НАПН України **Шут Микола Іванович**, професор кафедри загальної та прикладної фізики Національного педагогічного університету імені М.П. Драгоманова;

д.ф.-м.н., проф. **Дмитрук Ігор Миколайович**, професор кафедри експериментальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Викладено поняття і принципи фізичної термодинаміки і статистичної фізики, застосування їх методів до параметрів макроскопічних систем. Курс розпочинається з вивчення феноменологічної термодинаміки, основні поняття і закони якої обґрунтовуються й узагальнюються в курсі статистичної фізики. Посібник укладено у відповідності до галузевого стандарту вищої освіти. Галузь: 0402 Фізико-математичні науки. Напрямок підготовки: 6.040203 Фізика\*. Освітньо-кваліфікаційний рівень: бакалавр. Матеріал доповнено значною кількістю фізичних задач за розділами та відповідними темами, задачі систематизовані у вигляді практикуму їх розв'язку. Курс покликаний забезпечити аудиторну та самостійну роботу студентів фізичних спеціальностей фізико-математичних факультетів вищих педагогічних навчальних закладів.

УДК 536(075.8)

ББК 22.317я73

ISBN 966-642-242-5

© О.В.Волчанський, О.М.Гур'євська,  
Н.В.Подопрігора, 2012

## З М І С Т

|  |               |
|--|---------------|
| <b>Предмова</b>  | <b>- 8 -</b>  |
| <b>Вступ.</b>  | <b>- 10 -</b> |
| Системи багатьох частинок. Феноменологічний, динамічний та статистичний методи в фізиці. Термодинаміка і статистична фізика    | - 10 -        |
| <b>1. ТЕРМОДИНАМІКА</b>  | <b>- 12 -</b> |
| <b>1.1 Основні поняття термодинаміки</b>   | <b>- 12 -</b> |
| 1. Макроскопічна система, параметри, рівновага. Нульовий початок термодинаміки. Температура. Рівноважні і нерівноважні процеси | - 12 -        |
| 2. Гомогенні і гетерогенні системи.  | - 16 -        |
| 3. Внутрішня енергія системи. Робота і теплота   | - 18 -        |
| 4. Термічне і калоричне рівняння стану   | - 20 -        |
| <b>1.2 Основні закони термодинаміки</b>  | <b>- 23 -</b> |
| <b>1.2.1 Перший закон термодинаміки.</b>   | <b>- 23 -</b> |
| 1. Перший закон термодинаміки  | - 24 -        |
| 2. Теплоємності. Теплоти ізотермічних змін зовнішніх параметрів  | - 24 -        |
| 3. Основні термодинамічні процеси та їх рівняння   | - 28 -        |
| 4. Зв'язок між коефіцієнтами пружності і теплоємностями  | - 31 -        |
| <b>1.2.2 Другий закон термодинаміки.</b>   | <b>- 32 -</b> |
| 1. Різні формулювання II закону термодинаміки  | - 33 -        |
| 2. Оборотні і необоротні процеси   | - 34 -        |
| 3. Ентропія і температура  | - 35 -        |
| 4. Основне рівняння термодинаміки для рівноважних процесів. Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану                | - 38 -        |
| 5. Термодинамічна шкала температур   | - 41 -        |
| 6. Друге начало термодинаміки для нерівноважних процесів. Закон зростання ентропії   | - 44 -        |
| 7. Зростання ентропії при дифузії газів, парадокс Гіббса   | - 47 -        |
| 8. Цикл Карно і теореми Карно  | - 49 -        |
| <b>1.2.3 Третій закон термодинаміки.</b>   | <b>- 52 -</b> |
| 1. Хімічна спорідненість. Різні формулювання третього закону термодинаміки. Теорема Нернста.                                   | - 52 -        |
| 2. Недосяжність абсолютного нуля.  | - 54 -        |
| 3. Виродження ідеального газу.   | - 54 -        |
| <b>1.3 Методи термодинаміки. Метод циклів і метод термодинамічних потенціалів. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.</b>                | <b>- 55 -</b> |
| 1. Метод циклів та метод термодинамічних потенціалів.  | - 56 -        |
| 2. Основні термодинамічні потенціали. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.   | - 58 -        |
| 3. Система із змінним числом частинок. Хімічний потенціал  | - 66 -        |
| <b>1.4 Умови рівноваги та стійкості термодинамічних систем</b>   | <b>- 67 -</b> |
| 1. Загальні умови термодинамічної рівноваги та стійкості   | - 68 -        |
| 1.1. Ізольована система  | - 70 -        |
| 1.2. Система в термостаті при постійному об'ємі  | - 71 -        |
| 1.3. Система в термостаті з постійним зовнішнім тиском   | - 71 -        |
| 1.4. Система із змінним числом частинок в термостаті при постійних хімічному потенціалі та об'ємі                              | - 72 -        |
| 2. Умови рівноваги двохфазної однокомпонентної системи   | - 73 -        |
| 3. Умови стійкості та рівноваги однорідної системи   | - 74 -        |

|  |                |
|--|----------------|
| 4. Принцип Ле Шательє-Брауна _____   | - 78 -         |
| <b>1.5 Фазові переходи і критичні явища _____</b>  | <b>- 81 -</b>  |
| 1. Умови рівноваги двох фаз речовини та її стійкість _____   | - 82 -         |
| 2. Фазові переходи першого роду. Крива рівноваги фаз _____   | - 84 -         |
| 3. Рівняння Клайперона-Клаузіуса. Температурна залежність тиску насиченої пари _____   | - 86 -         |
| 4. Критична точка. Рівновага трьох фаз речовини, потрійна точка. _____   | - 90 -         |
| 5. Поняття про фазові переходи другого роду. _____   | - 91 -         |
| 5. Критичні явища. _____   | - 93 -         |
| <b>1.6 Застосування термодинаміки _____</b>  | <b>- 101 -</b> |
| 1. Ефект Джоуля-Томсона. Охолодження газу за умови його необоротного адіабатичного розширення _____  | - 101 -        |
| 2. Зрідження реальних газів _____  | - 106 -        |
| 3. Охолодження газу за умови його оборотного адіабатичного розширення _____  | - 107 -        |
| 4. Термодинамічні функції магнетиків _____   | - 107 -        |
| 5. Магнітне охолодження _____  | - 110 -        |
| <b>Практикум розв'язування задач з термодинаміки _____</b>   | <b>- 112 -</b> |
| 1. Рівняння стану. _____   | - 112 -        |
| 2. Внутрішня енергія, робота і кількість теплоти. _____  | - 122 -        |
| 3. Теплоємність. Політропічні процеси. _____   | - 130 -        |
| 4. Коефіцієнт корисної дії теплових двигунів _____   | - 140 -        |
| 5. Метод циклів та його застосування. _____  | - 155 -        |
| 6. Ентропія та її зміна. _____   | - 162 -        |
| 7. Метод термодинамічних потенціалів. _____  | - 172 -        |
| <b>2. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА _____</b>   | <b>- 183 -</b> |
| <b>2.1 Елементи теорії ймовірностей. _____</b>   | <b>- 183 -</b> |
| 1. Випадкові події. Випадкові величини. Ймовірність. Густина ймовірностей. Нормування ймовірностей _____   | - 183 -        |
| 2. Теорема додавання і множення ймовірностей. _____  | - 185 -        |
| 3. Середнє значення випадкової величини. Дисперсія _____   | - 187 -        |
| 4. Функція розподілу ймовірностей. Розподіл ймовірностей для значень випадкової фізичної величини _____  | - 189 -        |
| 5. Біноміальний розподіл ймовірностей _____  | - 189 -        |
| 6. Формула Стірлінга _____   | - 191 -        |
| 7. Розподіл Пуассона _____   | - 193 -        |
| 8. Розподіл Гауса _____  | - 194 -        |
| 9. Ймовірність як міра несподіванки _____  | - 195 -        |
| <b>2.2 Основні поняття і принципи статистичної фізики _____</b>  | <b>- 196 -</b> |
| <b>2.2.1 Макроскопічний і мікроскопічний стани системи. _____</b>  | <b>- 196 -</b> |
| 1. Мікроскопічний опис макросистеми і статистичний характер макропроцесів _____  | - 197 -        |
| 2. Термодинамічна рівновага. Фазовий простір, фазова траєкторія. Поняття про статистичний ансамбль системи _____                                     | - 198 -        |
| 3. Функція розподілу в фазовому просторі. Припущення про рівність середнього за часом середньому за статистичним ансамблем. Ергодична гіпотеза _____ | - 203 -        |
| 4. Макроскопічні величини як фазові середні мікроскопічних змінних _____   | - 205 -        |
| 5. Теорема Ліувілля про збереження фазового об'єму _____   | - 205 -        |
| <b>2.3 Розподіли Гіббса _____</b>  | <b>- 208 -</b> |

|  |                |
|--|----------------|
| 2.3.1 Мікроканонічний і канонічний розподіли Гіббса. _____   | - 208 -        |
| 1. Зв'язок статистичного розподілу із адитивними законами збереження _____   | - 208 -        |
| 2. Мікроканонічний розподіл в класичній статистиці _____   | - 209 -        |
| 3. Квазінезалежні підсистеми і канонічний розподіл Гіббса. Фізичний зміст модуля канонічного розподілу _____   | - 211 -        |
| <b>2.3.2 Розподіли Максвелла і Больцмана як частинні випадки канонічного розподілу Гіббса _____</b>  | <b>- 214 -</b> |
| 1. Розподіл Максвелла. Молекула ідеального газу як квазінезалежна підсистема. Розподіл молекул за імпульсами, швидкостями та енергіями _____   | - 215 -        |
| 2. Розподіл Больцмана. Розподіл молекул за координатами. Розподіл молекул за висотою у полі сил тяжіння. Барометрична формула _____  | - 218 -        |
| <b>2.3.3 Розподіл Гіббса в квантовій статистиці _____</b>  | <b>- 219 -</b> |
| 1. Розподіл Гіббса в квантовій статистиці _____  | - 219 -        |
| 2. Статистична сума і статистична вага системи _____   | - 221 -        |
| 3. Перехід від квантової статистики до класичної. Квазікласичний розподіл (метод квантових комірок) _____  | - 222 -        |
| <b>2.3.4 Великий канонічний розподіл _____</b>   | <b>- 225 -</b> |
| 1. Квазізамкнена система із змінним числом частинок. Великий канонічний розподіл Гіббса _____  | - 225 -        |
| 2. Властивості канонічного розподілу для систем із змінним числом частинок _____   | - 226 -        |
| <b>2.4 Статистичний зміст законів термодинаміки _____</b>  | <b>- 228 -</b> |
| 1. Вивід із умови нормування канонічного розподілу рівняння Гіббса-Гельмгольца та об'єданого запису першого і другого законів термодинаміки _____  | - 228 -        |
| 2. Теплота і робота, їх мікроскопічний зміст. Перший закон статистичної термодинаміки як наслідок канонічного розподілу _____  | - 231 -        |
| 3. Статистичний зміст ентропії. Формула Больцмана _____  | - 234 -        |
| 4. Статистичний характер II закону термодинаміки. Статистичне обґрунтування III закону термодинаміки _____   | - 238 -        |
| <b>2.5 Статистична теорія ідеальних та неідеальних систем _____</b>  | <b>- 240 -</b> |
| <b>2.5.1 Обчислення термодинамічних функцій класичного ідеального газу. _____</b>  | <b>- 240 -</b> |
| 1. Термодинамічні величини як середні за канонічним розподілом _____   | - 240 -        |
| 2. Статистичний інтеграл для ідеального газу _____   | - 243 -        |
| 3. Обчислення основних термодинамічних функцій ідеального газу за допомогою канонічного розподілу. Рівняння стану ідеального газу, рівняння Гіббса-Гельмгольца _____                                     | - 244 -        |
| <b>2.5.2 Реальний газ _____</b>  | <b>- 245 -</b> |
| 1. Врахування взаємодії між молекулами. Статистичний інтеграл для реального газу малої густини в наближенні парної взаємодії _____   | - 245 -        |
| 2. Наближені вирази для ентропії, енергії й тиску реального газу _____   | - 249 -        |
| 3. Порівняння теоретичних наближень з емпіричними рівняннями Ван-дер-Ваальса, фізичний зміст поправок Ван-дер-Ваальса _____  | - 251 -        |
| <b>2.5.3 Теорема про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності і класична теорія теплоємності газу _____</b>  | <b>- 254 -</b> |
| 1. Вивід теореми про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності із канонічного розподілу _____   | - 254 -        |
| 2. Застосування теореми в класичній теорії теплоємностей. Результати класичної теорії теплоємностей і порівняння їх з експериментальними даними _____  | - 256 -        |
| <b>2.5.4 Квантова теорія теплоємності двохатомного ідеального газу. _____</b>  | <b>- 258 -</b> |
| 1. Обчислення статистичної суми за станами однієї молекули. Поділ теплоємності на складові, які відповідають поступальному, коливальному і обертальному руху молекули двохатомного ідеального газу _____ | - 258 -        |

|  |                |
|--|----------------|
| 2. Обчислення складових теплоємності і порівняння результатів з експериментальними даними _____  | - 260 -        |
| <b>2.6 Квантова статистика ідеальних газів. _____</b>  | <b>- 265 -</b> |
| <b>2.6.1 Розподіли Фермі і Бозе _____</b>  | <b>- 265 -</b> |
| 1. Врахування квантових особливостей поведінки частинок. Нерозрізненість частинок _____  | - 266 -        |
| 2. Квантовий розподіл Гіббса для ідеального газу тотожних частинок _____   | - 267 -        |
| 3. Вивід формул статистичних розподілів Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна з великого канонічного розподілу Гіббса _____                            | - 268 -        |
| 4. Умови переходу до розподілу Гіббса (Максвелла-Больцмана), критерій виродження _____   | - 270 -        |
| <b>2.6.2 Електронний газ у металах _____</b>   | <b>- 274 -</b> |
| Вільні електрони в металах як вироджений Фермі-газ. Аналіз розподілу Фермі-Дірака _____  | - 274 -        |
| 2. Оцінка енергії рівня Фермі у квазікласичному наближенні _____   | - 277 -        |
| 3. Характеристична температура _____   | - 278 -        |
| 4. Розподіл електронів за імпульсами, швидкостями та енергіями _____   | - 279 -        |
| 5. Внутрішня енергія і теплоємність виродженого електронного газу в металах _____  | - 281 -        |
| <b>2.6.3 Вироджений Бозе-газ _____</b>   | <b>- 284 -</b> |
| 1. Ідеальний Бозе-газ за наявності виродження та його термодинамічні властивості. _____  | - 284 -        |
| 2. Ідеальний Бозе-газ при низьких температурах. Явище Бозе-конденсації. Поняття про надплинність та надпровідність _____                       | - 287 -        |
| 3. Поняття про надплинність рідкого гелію _____  | - 290 -        |
| <b>2.6.4 Фотонний газ _____</b>  | <b>- 292 -</b> |
| 1. Рівноважне випромінювання як фотонний газ _____   | - 292 -        |
| 2. Опис властивостей фотонного газу за допомогою статистики Бозе-Ейнштейна. Формула Планка. Закон Стефана-Больцмана. Закон зміщення Віна _____ | - 294 -        |
| 3. Термодинамічні функції і рівняння стану фотонного газу _____  | - 297 -        |
| <b>2.6.5 Квантова теорія теплоємності твердих тіл _____</b>  | <b>- 298 -</b> |
| 1. Класична теорія теплоємності твердих тіл. Теплоємність при низьких температурах _____   | - 298 -        |
| 2. Модель Ейнштейна. Недоліки теорії Ейнштейна _____   | - 299 -        |
| 3. Нормальні моди. Фонони. Модель Дебая. Температура Дебая. Вивід формули для теплоємності, виходячи із уявлень про фонони _____               | - 300 -        |
| <b>2.7 Теорія флуктуацій _____</b>   | <b>- 304 -</b> |
| <b>2.7.1 Основи теорії флуктуацій _____</b>  | <b>- 304 -</b> |
| 1. Поняття флуктуації _____  | - 305 -        |
| 2. Розрахунок флуктуацій за допомогою канонічного розподілу Гіббса _____   | - 306 -        |
| 3. Флуктуації основних термодинамічних величин _____   | - 313 -        |
| 4. Флуктуації густини в газах _____  | - 317 -        |
| 5. Флуктуації випромінювання, розсіювання світла в атмосфері та голубий колір неба _____   | - 319 -        |
| <b>2.7.2 Броунівський рух _____</b>  | <b>- 321 -</b> |
| 1. Поняття про броунівський рух _____  | - 321 -        |
| 2. Розрахунок середнього квадрата зміщення броунівської частинки. Формула Ейнштейна-Смолуховського _____                                       | - 322 -        |
| <b>2.8 Елементи теорії нерівноважних систем _____</b>  | <b>- 325 -</b> |
| 1. Функція розподілу нерівноважного макростану _____   | - 326 -        |
| 2. Загальний вигляд кінетичного рівняння _____   | - 328 -        |
| 3. Інтеграл зіткнень. Принцип детальної рівноваги і кінетичне рівняння Больцмана _____   | - 329 -        |
| 4. $H$ -теорема і принцип мікроскопічної оборотності _____   | - 332 -        |
| 5. Наближення часу релаксації і довжина вільного пробігу _____   | - 334 -        |
| 6. Явища переносу: дифузія, теплопровідність, термодифузія. Рівняння переносу _____  | - 335 -        |

---

|  |                |
|--|----------------|
| 7. Основні завдання термодинаміки необоротних процесів. Співвідношення взаємності Онзагера. Виробництво ентропії _____ | - 343 -        |
| 8. Рівняння для термоелектричних явищ. Ефекти Зеєбека, Пельтьє, Томсона. Термопара _____                               | - 347 -        |
| <b>Практикум розв'язування задач зі статистичної фізики _____</b>  | <b>- 353 -</b> |
| 1. Фазовий простір. Канонічний розподіл Гіббса _____   | - 353 -        |
| 2. Розподіл Максвелла. _____   | - 359 -        |
| 3. Розподіл Больцмана _____  | - 364 -        |
| 4. Обчислення термодинамічних функцій і рівняння стану класичного ідеального газу. _____                               | - 371 -        |
| 5. Квантовий канонічний розподіл _____   | - 376 -        |
| 6. Квантові функції розподілу _____  | - 386 -        |
| 7. Основи теорії флуктуацій і броунівський рух _____   | - 403 -        |
| 8. Елементи теорії нерівноважних процесів _____  | - 414 -        |
| <b>Додатки _____</b>   | <b>- 423 -</b> |
| 1. Значення основних фізичних сталих _____   | - 423 -        |
| 2. Дельта-функція Дірака _____   | - 423 -        |
| 3. Гама-функція Ейлера та дзета-функція Рімана _____   | - 423 -        |
| 4. Обрахунок інтегралів типу $J(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx$ _____                       | - 424 -        |
| 5. Інтеграл похибок _____  | - 425 -        |
| 6. Деякі інтеграли з квантовими функціями розподілу _____  | - 425 -        |
| <b>Предметний покажчик _____</b>   | <b>- 428 -</b> |
| <b>Список використаної та рекомендованої літератури _____</b>  | <b>- 431 -</b> |

## Передмова

Теоретична фізика є фундаментальною фізичною наукою й містить у собі більшу кількість фізичних теорій, які охоплюють всі розділи фізики, є фундаментом знань про характер процесів та явищ. Теоретична фізика відіграє вирішальну роль у завершенні підготовки спеціаліста – фізика, формує науковий світогляд майбутнього вчителя, який повинен мати цілісні уявлення про сучасну картину світу, вміти розв'язувати практичні і теоретичні задачі сучасної фізики, бути підготовленим до сприймання нових ідей фізики XXI сторіччя.

У педагогічному університеті фізика викладається у два етапи. Спочатку вивчається загальна фізика, яка створює фундамент для теоретичної фізики. Теоретична фізика тісно пов'язана з фізикою експериментальною. Але теоретична фізика відрізняється від експериментальної як за методами, так і за характером результатів. Експериментальна фізика встановлює окремі факти, у ряді випадків формулює певні закони як узагальнення експериментальних даних. Теоретична фізика не тільки узагальнює все, що відкрито експериментально, а й формулює постулати й принципи, створює нові теорії. Це дає можливість не тільки пояснити відомі закономірності, а й передбачити нові експериментально ще не відкриті явища та закони. Теоретична фізика не є допоміжним засобом експериментатора, який дозволяє пояснити отримані результати. Теоретична фізика сприяє створенню наукового світогляду людства, Вона формує образ мислення всіх, хто цікавиться природничо-науковими та філософськими науками.

При підготовці студентів необхідно забезпечити спадкоємність курсів теоретичної і загальної фізики, а також курсів природничих дисциплін, які викладаються в школі.

У підготовці майбутніх вчителів фізики у ВНЗ III-IV рівнів акредитації «Теоретична фізика» вивчається студентами напряму підготовки 6.040203 Фізика\* (Галузь знань: 0402 Фізико-математичні науки) на освітньо-кваліфікаційному рівні бакалавр у циклі дисциплін професійної та практичної підготовки за відповідним навчальним планом. Курс теоретичної фізики складається із чотирьох розділів: теоретична механіка, електродинаміка, квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика. Останній розділ є завершальним для створення у фахівців базових уявлень про фізику як науку. Він покликаний формувати цілісне бачення світу, сприяти інтегруванню навчальних курсів, які мають узагальнений світоглядний зміст.

Пропонований посібник є безвід'ємною частиною навчально-методичного комплексу курсу теоретичної фізики і забезпечує вивчення дисципліни «Термодинаміка і статистична фізика», навчальна програма якої укладена відповідно до освітньо-професійної програми підготовки



## *Передмова*

---

бакалавра напряму підготовки 6.040203 Фізика\* і узгоджується з галузевим стандартом вищої освіти освітньо-професійної програми бакалавра за спеціальністю 6.010100 Педагогіка і методика середньої освіти. Фізика за напрям підготовки 0101 Педагогічна освіта, що на сьогодні є діючим.

Сучасні тенденції розвитку навчального процесу закладені у підходах організації навчання та оцінки знань студента за принципами Європейської системи перезарахування кредитів (ECTS), які узгоджуються із сучасними методологічними принципами, що визначають переорієнтацією організації навчального процесу з суто лекційно-інформативної на індивідуально-диференційовану та особистісно-орієнтовану форми. Основною передумовою заміни традиційної системи навчання, яка виникла в умовах інформаційного дефіциту та обмежених джерел інформації, стала сьогоденна ідеологія освіти щодо організації самоосвіти студента. Сучасна технологія навчання розглядає студента як суб'єкт сприйняття інформації та її засвоєння, що дозволяє звести вивчення навчального матеріалу переважно до консультативно-оглядового означення проблеми й аналізу можливих напрямків її вирішення. Розв'язувати проблему студент повинен самостійно, уможливаючи перевірку здобутих ним знань, володіння аналітичними здібностями, здатністю знаходити й обробляти інформацію, уміння висловлювати й відстоювати свою думку.

Усі пропонувані державні стандарти вищої освіти в основу навчання закладають самостійну, творчу роботу студента. За нормативними вимогами на самостійну роботу повинно відводитись 50-60% навчального часу. У структурі навчального навантаження студента за системою ECTS індивідуальна робота також розглядається як один із основних чинників освіти і повинна займати близько половини його навчального навантаження. Пропонований навчальний посібник, насамперед, покликаний забезпечити самостійну підготовку студентів і на 90% забезпечує виконання навчальної програми курсу. Над розробкою посібника за відповідними розділами працювали співробітники кафедри фізики та методики її викладання Кіровоградського державного педагогічного університету імені Володимира Винниченка: к.ф.-м.н., доц. Волчанський О.В. (класична статистична фізика), к.пед.н., доц. Подопрігора Н.В. (квантова статистична фізика, теорія флуктуацій та нерівноважних процесів), аспірант Гур'вська О.М. (термодинаміка). Теоретичний матеріал доповнено питаннями для самоконтролю, практикумом з розв'язку задач (прикладні розв'язки, задачі для самостійного розв'язання, довідково-інформаційні дані для розв'язання задач (фундаментальні константи, табличні інтеграли, таблиці тощо), апарат для орієнтації в матеріалах книги (предметний покажчик).

## Вступ.

### Системи багатьох частинок. Феноменологічний, динамічний та статистичний методи в фізиці. Термодинаміка і статистична фізика

Об'єктом вивчення даного розділу теоретичної фізики є макроскопічні системи (тобто системи, що складаються з великої кількості мікрочастинок. Наприклад, в  $1 \text{ см}^3$  повітря міститься приблизно  $10^{19}$  молекул.

Можна виділити *три методи дослідження* таких систем: *динамічний* (механічний), що базується на описанні системи за допомогою рівнянь Ньютона або методів квантової механіки; *статистичний*, що отримує закони поведінки системи на основі законів теорії ймовірності та математичної статистики; *феноменологічний*, що вивчає закони поведінки ряду макроскопічних характеристик системи, не вдаючись до її мікроскопічної природи на базі узагальнення експериментальних фактів.

*Механічний підхід* до макроскопічних систем безперспективний з декілька причин:

- по-перше, тільки для того, щоб записати рівняння динаміки для системи із  $10^{19}$  молекул треба більше 10 мільярдів років;
- по-друге, навіть отримавши  $10^{19}$  значень координат та імпульсів мікрочастинок, важко уявити собі поведінку такої системи як цілого;
- по-третє, згідно співвідношення невизначеностей Гейзенберга про неможливість одночасного визначення координат та імпульсу частинки, будуть з часом накопичуватись розбіжності між реальними та розрахунковими динамічними величинами.

*Статистичний метод* за допомогою теорії ймовірності дозволяє отримувати макроскопічні властивості системи як усереднений результат дії окремих молекул.

*Феноменологічний метод* базується на основних законах руху системи, які є результатом узагальнення великого числа дослідних фактів. За допомогою цих законів можна розрахувати і пояснити поведінку системи в тих чи інших умовах, але при цьому не береться до розгляду молекулярна будова системи.

Феноменологічний та статистичний методи є основними методами дослідження системи багатьох частинок. Підходячи до цих досліджень з різних точок зору, дані методи є взаємодоповнюючими.

Науку, яка використовує феноменологічний підхід при вивченні теплового руху макросистем називають *термодинамікою*, а науку, що використовує статистичний підхід – *статистичною (молекулярною) фізикою*.

У даному розділі ми будемо вивчати тепловий рух, тож з'ясуємо що він собою являє.

Якщо досліджувати систему, що складається із декількох матеріальних точок, то її стан буде сильно залежати від кінематичних характеристик кожної точки такої системи. Відповідну зміну стану системи називають механічним рухом, оскільки він залежить від механічного руху кожної її точки.

При великій кількості молекул система отримує нову якість: її властивості, в тому числі і характер її взаємодії з оточуючими тілами практично не залежать від початкових положень молекул, а також від руху кожної окремої частинки. Зміну макроскопічних параметрів такої системи називають *тепловим рухом*.

Термодинаміка і статистична фізика вивчають теплову форму руху матерії. Визначальним характером її застосування є достатньо велика кількість частинок у системі.

Феноменологічний характер термодинаміки дозволяє без складних обчислень отримувати ряд важливих особливостей поведінки макросистем. В той же час, ігнорування молекулярної будови об'єктів обмежує глибину вивчення цих властивостей, оскільки не дозволяє дослідити природу теплових явищ. Обмеженість термодинамічного методу обумовлена кількома причинами: По-перше, за допомогою цього методу не вдається відшукати багатьох важливих характеристик систем, встановити зв'язок між цими характеристиками. Наприклад, використовуючи методи термодинаміки ми не можемо відшукати рівняння стану, навіть для ідеального газу, чи зв'язок між термічними характеристиками реального газу. По-друге, термодинамічний метод не відповідає на запитання, що є причиною тих чи інших властивостей, чому та чи інша характеристика системи змінюється так, а не інакше. Тому термодинаміку можна розглядати як перший крок на шляху вивчення закономірностей макросистем.

Для більш повного дослідження макросистем необхідно застосування статистичних методів. *Статистична фізика* – це мікроскопічна теорія фізичних властивостей, явищ, процесів. Враховуючи властивості мікрочастинок та законів, яким підкоряються ці частинки, статистична фізика намагається пояснити властивості макротіл, особливості їх поведінки. Коли рух окремих частинок системи описується класичними законам, то статистичну фізику називають класичною; якщо ж прийняти, що поведінка мікрочастинок описується квантовими законами – це квантова статистична фізика.

Для використання статистичного методу дослідження, так само як і для термодинамічного, важливо, щоб досліджувані макроскопічні тіла і системи склались з великої кількості частинок; для тіл, що складаються з

невеликої кількості частинок висновки статистичної фізики не годяться і вимагають у кожному конкретному випадку конкретного дослідження.

Ще одна особливість статистичної фізики – це те, що вона є модельною теорією. Розглядаючи властивості тої чи іншої системи, статистична фізика, виходячи з атомарно-молекулярної структури, спочатку розглядає модель окремої частинки (модель частинки – це не лише структура, але й закономірності поведінки окремих частинок). Далі, будується модель системи, враховуючи модельні уявлення про взаємодії між частинками.

Прийшовши на зміну термодинаміці, статистична фізика складає основу теорії макропроцесів: вона пояснює, чому ті чи інші властивості тіл або систем мають той або інший вигляд, чому процеси відбуваються так чи інакше.

Розвиваючи, уточнюючи та ускладнюючи модель тіла, ми тим самим розвиваємо, уточнюємо й ускладнюємо теорію відповідного процесу.

*Таким чином термодинаміка та статистична фізика – це науки, що вивчають різними методами закономірності теплового руху в макросистемах, що перебувають в стані теплової рівноваги, а також процеси переходу між цими станами.*

*Запитання для самоперевірки:*

1. Назвіть методи дослідження макроскопічних систем. Охарактеризуйте переваги і недоліки кожного методу.
2. На який метод спирається термодинаміка?
3. Що таке тепловий рух системи?
4. Що і як вивчають термодинаміка та статистична фізика?

## **1. ТЕРМОДИНАМІКА**

### **1.1 Основні поняття термодинаміки**

1. Макроскопічна система, параметри, рівновага. Нульовий початок термодинаміки. Температура. Рівноважні і нерівноважні процеси.
2. Гомогенні і гетерогенні системи.
3. Внутрішня енергія системи. Робота і теплота.
4. Термічне і калоричне рівняння стану.

### **1. Макроскопічна система, параметри, рівновага. Нульовий початок термодинаміки. Температура. Рівноважні і нерівноважні процеси**

Об'єктом вивчення термодинаміки є *макроскопічна система* – це будь-який матеріальний об'єкт, будь-яке тіло, що складається з великого

числа частинок ( $\sim 10^{10}$  і більше). Розміри макроскопічних систем завжди значно більші за розміри атомів і молекул.

Для опису стану макросистеми ми повинні використовувати відповідні величини, що характеризують саму систему, а також її взаємодію з іншими тілами. Ці величини називаються макроскопічними параметрами (густина, об'єм, концентрація...). *Макроскопічні параметри – це всі макроскопічні ознаки, що характеризують макроскопічну систему та її відношення до оточуючих тіл.*

Макроскопічні параметри умовно поділяються на *зовнішні та внутрішні*.

*Параметри системи, що визначаються положенням та властивостями зовнішніх тіл називаються зовнішніми параметрами  $a_i$  (наприклад: об'єм системи, напруженість зовнішнього поля).*

*Параметри, що визначаються рухом та положенням у просторі частинок системи називаються внутрішніми параметрами  $b_i$  (густина, тиск, температура).*

Слід відзначити, що в залежності від умов задачі дана величина в одних випадках може бути внутрішнім параметром, а в інших – зовнішнім. Наприклад, система, що являє собою газ, поміщений в посудину об'ємом  $V$ . Тут  $V$  – зовнішній параметр, а тиск  $p$  – внутрішній, оскільки визначається рухом молекул. Якщо цей газ помістити в посудину з рухомих поршнем,  $p = p_{\text{зовн}}$  – зовнішній параметр, об'єм  $V$  – визначається концентрацією і рухом молекул, а отже, є внутрішнім параметром.

Внутрішні параметри поділяються на *інтенсивні і екстенсивні*.

*Параметри, що не залежать від числа частинок системи називають інтенсивними (тиск, температура).*

*Параметри, що змінюються пропорційно числу частинок в системі називаються екстенсивними або адитивними (енергія, ентропія).*

Екстенсивні параметри характеризують систему як ціле, в той час як інтенсивні можуть набувати певних значень в кожній точці системи.

*Мікропараметри – це всі ознаки, що характеризують кожну частинку, з яких складається макротіло. Наприклад:  $\vec{v}_i, \vec{p}_i, \vec{a}_i, \vec{\mu}_i$  і ін.*

Сукупність незалежних мікропараметрів визначають *стан системи*, тобто форму її існування.

*Функції стану – це величини, що не залежать від попереднього стану системи і повністю визначаються її станом у даний момент часу (тобто це сукупність незалежних параметрів). Стан системи називають *стаціонарним*, якщо параметри системи з часом не змінюються. Крім того, якщо в системі не тільки всі параметри незмінні в часі, але й відсутні стаціонарні потоки за рахунок дії яких-небудь зовнішніх джерел, то такий*

стан системи називають *рівноважним* або станом термодинамічної рівноваги.

*Термодинамічна система* – це будь-яка система, і не лише макроскопічна, що перебуває в термодинамічній рівновазі.

Що ж являють собою рівноважні термодинамічні параметри з молекулярної точки зору?

Для з'ясування цього питання розглянемо приклад. Нехай, в початковий момент часу газ перебуває в нерівноважному стані, так, що його густина в різних точках різна. З часом газ приходить до рівноважного стану і його густина (де  $m_0$  – маса молекули,  $n$  – концентрація молекул) змінилась і  $\rho = m_0 n$  набула деякого макроскопічного рівноважного значення  $\rho_0$ . Математично  $\rho_0$  може бути визначено як середнє значення густини  $\rho$  за великий проміжок часу  $\tau$ :

$$\rho_0 = \bar{\rho} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \rho(t) dt .$$

Розв'язанням такого роду питань як раз і займається статистична фізика: виходячи з певної молекулярної моделі будови речовини, визначає рівноважні значення внутрішніх параметрів системи.

Але ж, і не проводячи обрахунків, можна з'ясувати закономірності системи у рівноважному стані, врахувавши, що в багатьох випадках ці параметри можуть бути визначеними експериментально. Якраз цей, перший етап в теорії рівноважних станів описує термодинаміка.

Спостереження і досліди показали: якщо два тіла, параметри яких є сталими привести у тепловий контакт, то їх стани будуть змінюватись до тих пір, доки між ними не встановиться рівновага. Ця рівновага означає, що система з двох тіл має спільні параметри, які з часом не будуть змінюватись. Будь-який процес, що відбувається самочинно, без зовнішніх впливів, закінчується термодинамічною рівновагою.

У фізиці загальну кількісну міру всіх форм руху при їх перетворенні з однієї форми в іншу називають енергією.

*Систему*, що не обмінюється з зовнішніми тілами ні енергією ні речовиною називають *ізолюваною*.

В термодинаміці постулюється, що *нерівноважна ізолювана система самочинно за деякий час обов'язково приходить до стану термодинамічної рівноваги і не може самостійно вийти із нього – це основний постулат термодинаміки*.

Як і інші постулати термодинаміки він є узагальненням дослідних фактів.

З точки зору статичної фізики рівноважний стан ізолюваної системи трактується як найбільш імовірний і він повинен реалізуватись з тим

більшою ймовірністю, чим більше частинок входить до складу системи. Із збільшенням  $N$  ця ймовірність прямує до одиниці.

Якщо привести у взаємодію дві раніше ізольовані рівноважні системи  $A$  і  $B$ , то між ними почнеться обмін енергією й частинками і через деякий час устанеться новий рівноважний стан об'єднаної системи  $AB$ .

Повинен існувати деякий параметр, що характеризує ступінь відмінності рівноважного стану системи  $A$  від стану системи  $B$ , а отже й інтенсивність процесу переходу системи до рівноважного стану. Цей параметр назвали *температурою*.

Таким чином, *температура* [*лат*] *temperatura* – правильне співвідношення, нормальний стан] – це універсальна характеристика рівноважних систем, що показує відхилення рівноважного стану даної системи від рівноважного стану умовно вибраної еталонної системи.

Вважається, що система, яка віддає енергію при взаємодії має вищу температуру, ніж та система, яка цю енергію поглинає. Після встановлення рівноважного стану, в обох системах, температура стане однаковою.

Всі внутрішні параметри системи є функціями температури  $b_i = f(T)$ .

Цей принцип використовується для вимірювання температури. Об'єм:  $V = V_0(1 + \beta t)$ , опір:  $R = f(T)$ .

Вибір шкали вимірювання температури різний але ми найчастіше користуємось шкалою Цельсія:  $0^\circ\text{C}$  – спостерігається при контакті досліджуваної системи (термометра) з танучи льодом, а  $100^\circ\text{C}$  – при контакті з кип'ячою водою за нормального атмосферного тиску. Тоді величину температури визначають так, щоб довжина стовпчика термометра  $l = l_0(1 + \beta t)$ , де  $\beta = \frac{l_{100} - l_0}{100 \cdot l_0}$ . Для газового термометра:

градуювання таке ж, але за нуль обирають  $-1/\alpha$   $^\circ\text{C}$ , де  $\alpha = 273^{-1}$ , тоді  $T = 1/\alpha + t$ , де  $t$  – температура за шкалою Цельсія, а  $T$  – за шкалою Кельвіна.

Отже, температура – величина, яка описує стан внутрішнього руху рівноважної системи, яка має одне й теж значення в усіх частинах системи незалежно від кількості частин в ній, визначається зовнішніми параметрами і енергією, що відноситься до кожної такої частини.

Емпірично температурою тіла називають встановлену дослідним шляхом міру відхилення термодинамічного стану тіла від стану теплової рівноваги з танучим льодом (потрійною системою) при тискові в одну атмосферу.

Можна на базі основного постулату термодинаміки та поняття про температуру сформулювати *нульовий початок (закон, принцип) термодинаміки*:

Ізольована система обов'язково повинна прийти в стан термодинамічної рівноваги і не може самотійно вийти з нього. Універсальною характеристикою рівноважної системи є її температура.

Термодинамічним процесом називають перехід системи із одного стану в інший. Такий перехід завжди пов'язаний із порушенням рівноваги системи. Якщо деякі параметри системи змінюються з часом, то ми говоримо, що в такій системі відбувається процес. Наприклад, під час зміни об'єму відбувається процес розширення системи; при зміні характеристик зовнішнього поля – процес намагнічування або поляризації системи та ін. Якщо систему вивести з рівноважного стану і залишити саму по собі, то згідно нульового начала термодинаміки, через деякий час вона знову прийде до рівноважного стану. Цей процес переходу до рівноважного стану називають *релаксацією*, а проміжок часу, за який система повернулася до рівноважного стану, називають *часом релаксації*.

Процес називають *рівноважним* або *квазістатичним*, якщо всі параметри системи змінюються фізично нескінчено повільно, так що система весь час перебуває у рівноважному стані.

Розглянемо стиснення газу поршнем (рис. 1.1). При опусканні поршня поблизу його поверхні утворюється область підвищеного тиску  $\Delta p$  – рівновага порушена. Зупинимо поршень. За час релаксації  $\tau$  установиться нова рівновага.

Якщо дотримуватись для всіх процесів умови:

$$\frac{dq}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau},$$

де  $\frac{dq}{dt}$  – швидкість зміни для будь-якого параметру

системи в ході процесу, тоді після кожної мікрозміни параметру  $a$  система встигає прийти до нового рівноважного стану. Такий процес і буде *квазістатичним*.

Якщо ця умова не виконується – процес вважається *нерівноважним* або *нестатичним*.

Якщо змінити напрямок плинні рівноважного процесу, то він пройде через усі попередні стани, тобто *рівноважний процес має властивість оборотності*.

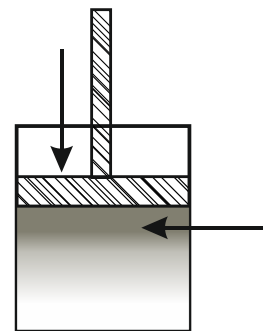


Рис.1.1

## 2. Гомогенні і гетерогенні системи.

Всю множину термодинамічних систем поділяють на два класи – гомогенні і гетерогенні.

Гомогенні – це такі системи, всередині яких властивості змінюються неперервно при переході від одного місця до іншого. Частинним випадком



гомогенних систем є фізично однорідні системи, що мають однакові фізичні властивості у будь-яких, довільно обраних частинах, рівних за об'ємом. Прикладами таких систем є суміші різноманітних газів і розчинів, як рідкі так і тверді. В цих системах можуть відбуватись реакції між складовими частинами суміші, дисоціація газу або розчинення речовини, *полімеризація* (утворення з простих молекул більш складних, наприклад з трьох молекул  $C_2H_4O$  однієї молекули  $(C_2H_4O)_3$  або з двох молекул води  $H_2O$  однієї більш складної молекули води  $(H_2O)_2$  і ін.) й *сольватація* (орієнтація молекул розчинника навколо іона або іншої частинки розчиненої речовини). У рівновазі в таких системах реакції макроскопічно припиняються. Закономірності рівноважного стану встановлюються за допомогою законів термодинаміки.

*Гетерогенні* – це такі системи, що складаються з декілька фізично однорідних або гомогенних тіл, так що в середині суміші має місце порушення неперервності їх властивостей. Ці системи являють собою або різні агрегатні стани однієї й тієї ж речовини (лід-вода, вода-пара і ін.), або різноманітні кристалічні модифікації (сіре й біле олово та ін.), або різні продукти взаємного розчинення (водний розчин солі-тверда сіль-пара), або продукти хімічної взаємодії різних речовин (рідкий сплав і твердий хімічний сплав двох металів).

Гомогенну частину гетерогенної системи, відокремлену від інших частин поверхнею розділу, на якій стрибкоподібно змінюються будь-які властивості (і відповідні їм параметри) називають *фазою*. Якщо система складається з рідини й пари, то рідина являє собою одну фазу, пара – іншу. Не можна ототожнювати агрегатний стан речовини з її фазами. В той час як агрегатних станів існує лише чотири – твердий, рідкий, газоподібний і плазма, фаз – необмежена кількість; навіть у однієї і тієї ж хімічно чистої речовини у твердому агрегатному стані може бути декілька фаз (ромбічна і моноклінна сірка, сіре й біле олово та ін.) При невеликих тисках, коли гази мало відрізняються від ідеальних, у газоподібному стані може бути тільки одна фаза, оскільки за таких умов всі гази володіють здатністю змішуватись один з одним у будь-яких пропорція, утворюючи однорідну систему. У рідкому стані у рівновазі може перебувати декілька фаз, наприклад вода і масло, гас і вода та ін.

Окрім фази важливе значення під час дослідження рівноваги термодинамічних систем (як гетерогенних, так і гомогенних) має поняття *компонента*. Це така частина системи, вміст якої не залежить від вмісту інших частин. Суміш газів є однофазною, але багатокомпонентною системою: компонентів в суміші хімічно не реагуючих газів стільки, скільки в ній різних газів. Вода, лід також є однофазними системами, але й однокомпонентними, оскільки як гідроген так і кисень в них входять у

певному співвідношенні: кількість одного залежить від кількості іншого. Взагалі, якщо у фазі є  $N$  різних речовин (хімічних елементів), між якими існують  $n$  хімічних реакцій, то число компонентів (незалежних речовин) в такій фазі буде  $N - n$ .

Систему з двома компонентами називають бінарною або подвійною (суміш двох газів, рідин або твердих тіл та ін.), а з трьома компонентами – тернарною або потрійною і ін.

### 3. Внутрішня енергія системи. Робота і теплота

Суму енергій всіх частинок, що входять до складу системи називають повною енергією системи  $E$ , її можна розкласти на

$$E = T + \Pi + U.$$

$T$  – кінетична енергія поступального руху системи як цілого;  $\Pi$  – потенціальна енергія частинок у зовнішньому полі;  $U$  – внутрішня енергія системи.

Внутрішня енергія  $U$  системи являє собою суму енергій теплового руху частинок та енергії взаємодії частинок між собою. Внутрішня енергія є функцією стану системи, тобто  $U = U(V, p, T)$ . Існування цієї функції впливає з класичної механіки, вона є однозначною функцією стану, що залежить від координат, імпульсів і є інтегралом руху для консервативних систем. Пам'ятаємо, що механічні системи, в яких повна енергія зберігається називають консервативними.

Енергія – це завжди функція стану (кожному стану відповідає одне значення енергії). Але ми говоримо про внутрішню енергію системи – тобто із повної енергії системи ми виключили її механічну енергію як цілого.

Твердження про те, що внутрішня енергія для ізольованих термодинамічних систем зберігається можна обґрунтувати ще й так. Проаналізуємо рис. 1.2, нехай зміна стану системи на шляху  $A1B$  і  $A2B$  не однакова, а отже,  $\Delta U$  – різне. Тоді виконаємо процес  $A1B2A$  (циклічний процес) і знову повернемося у вихідний стан  $A$ . В такому разі ми або одержуємо або втрачаємо якусь енергію, що суперечить закону збереження, тому  $U_{A1B} = U_{A2B}$ , а  $U$  – є функцією стану.

Оскільки внутрішня енергія – це функція стану системи, тому вона володіє всіма властивостями повного диференціалу  $dU$ , тобто

$$\int_A^B dU = U_B - U_A; \oint dU = 0, \quad (1.1.1)$$

отже, зміна внутрішньої енергії системи не залежить від форми шляху інтегрування.

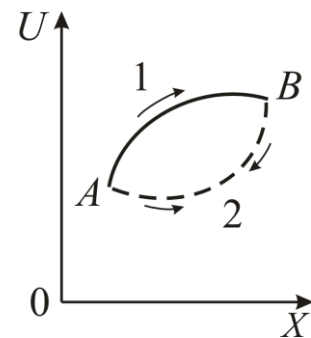


Рис. 1.2

Існують два способи зміни внутрішньої енергії системи: із зміною зовнішніх параметрів та без зміни зовнішніх параметрів.

Спосіб зміни енергії, пов'язаний із зміною зовнішніх параметрів називають роботою. Відповідну зміну енергії теж називають роботою  $A$ .

Спосіб зміни енергії без зміни зовнішніх параметрів називають теплопередачею або теплообміном. Відповідну зміну внутрішньої енергії називають кількістю теплоти  $Q$ . В свою чергу розрізняють три види теплообміну – це теплопровідність, конвекція і випромінювання.

Різні способи передачі енергії, шляхом виконання роботи й за рахунок теплообміну не є рівноцінними, хоча кожна з характеристик цих процесів вимірюється в системі СІ однією й тією ж одиницею – [Дж]. Робота може піти на зміну будь-якого виду енергії (електричної, теплової, пружної і ін.), а кількість теплоти безпосередньо може піти тільки на збільшення внутрішньої енергії системи.

Роботу вважають додатньою, якщо вона здійснюється системою над зовнішніми тілами. Кількість теплоти є додатньою, якщо система отримує енергію під час теплопередачі.

Нехай замінюються зовнішні параметри  $a_1, a_2, \dots, a_n$ . Тоді елементарна робота системи

$$\delta A = \sum_{i=1}^n F_i da_i,$$

де  $F_i$  – узагальнені сили (наприклад, тиск  $p$ ), зовнішні параметри  $a_i$  (об'єм, площа поверхні і т.д.)

Інтегрально робота визначається як

$$A = \int_1^2 \delta A = \sum_{i=1}^n \int_1^2 F_i da_i.$$

Для простої системи елементарна робота дорівнює:

$$\delta A = p dV.$$

Нехай змінюється об'єм системи, тоді з рис. 1.3 видно, що робота  $A$  дорівнює площі криволінійної трапеції, що утворюється під кривою  $p = p(V)$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

й залежить від шляху інтегрування – тобто це *функція процесу*, а не функція стану системи, а тому не володіє властивостями повного диференціалу, тобто

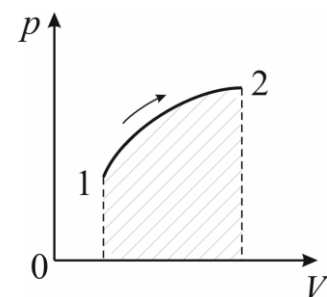


Рис.1.3

$$\int_1^2 \delta A = A_{21}; \oint \delta A \neq 0. \quad (1.1.2)$$

Якщо  $\oint_L \delta A > 0$ , тоді обхід вздовж замкненого контуру  $L$ , що зображає проміжні стани системи досліджуваного циклічного процесу, обирають за годинниковою стрілкою. Якщо ж  $\oint_L \delta A < 0$  – то проти годинникової стрілки.

В процесі теплообміну також змінюється стан системи, а отже й універсальна характеристика цього стану – температура.

Фізичну величину

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

– називають *теплоємністю системи*.

Теплоємність залежить від характеру процесу і при різних шляхах переходу може бути різною. Тому  $Q$  теж залежить від шляху інтегрування і не є функцією стану системи, тобто

$$\int_1^2 \delta Q = Q_{21}; \oint \delta Q \neq 0. \quad (1.1.3)$$

Отже, кількість теплоти – є функцією процесу системи.

#### 4. Термічне і калоричне рівняння стану

Другим висхідним положенням термодинаміки є те, що рівноважні внутрішні параметри системи є функціями зовнішніх параметрів та температури, що приводить до існування термічних і калоричних рівнянь стану системи, тобто рівнянь, що пов'язують температуру  $T$ , зовнішні параметри  $a_i$  і будь-який рівноважний внутрішній параметр  $b_k$ . Отже:

Рівняння, що пов'язує внутрішні параметри  $b_k$  із зовнішніми параметрами  $a_i$  та температурою  $T$  називають *рівнянням стану системи*.

$$b_k = f(a_1, a_2, \dots, a_n, T). \quad (1.1.4)$$

Якщо за внутрішній параметр  $b_k$  обирають внутрішню енергію  $U$ , то рівняння:

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad (1.1.5)$$

називають *калоричним рівнянням стану* або рівнянням енергії. Його так називають тому, що за його допомогою можна відшукати теплоємність системи та й інші подібні величини, що за звичай вимірювались раніше в калоріях.

Якщо внутрішнім параметром  $b_k$  є спряжена зовнішньому параметру  $a_i$  узагальнена сила  $F_i$ , то рівняння:

$$F_i = F_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T), \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.1.6)$$

називають *термічним рівнянням стану*. Така назва обумовлена тим, за допомогою цих рівнянь можна обрахувати температуру.

Загальна кількість термічних і калоричних рівнянь стану системи дорівнює кількості ступенів вільності, тобто кількості незалежних параметрів, що визначають стан системи. Як вказує другий початок термодинаміки, калоричне й кожне з термічних рівнянь стану не є незалежними. Вони пов'язані між собою диференціальним рівнянням у часткових похідних, яке ми отримаємо пізніше.

Якщо калоричне і термічне рівняння відомі, тоді за допомогою початків термодинаміки можна встановити всі термодинамічні властивості системи. Отримати ж самі рівняння стану, ґрунтуючись на принципах термодинаміки, не можна, вони беруться із дослідів або знаходяться методами статичної фізики.

Під час вивчення рівноважних систем термодинаміка перш за все розглядає властивості простих систем. *Простими називають системи* із сталим числом частинок, стан яких визначається лише одним зовнішнім параметром  $a$  і температурою  $T$ . Або інакше, прості системи – це однофазні системи, що визначаються двома параметрами.

Термічне й калоричне рівняння стану простої системи мають відповідно вигляд

$$F = F(a, T), \quad U = U(a, T).$$

Якщо  $F = p$  – тиск і, відповідно,  $a = V$  – об'єм системи, то рівняння стану простої системи

$$p = p(V, T), \quad U = U(V, T).$$

Наприклад, для такої простої системи як ідеальний газ, термічним рівнянням стану є *рівняння Клайперона-Менделєєва*

$$pV = \nu RT,$$

де  $\nu = m/\mu$  – кількість речовини (молів) газу маси  $m$ ,  $\mu$  – молярна маса газу.

А відповідне калоричне рівняння стану ідеального газу має вигляд:

$$U = C_V T + U_0.$$

Для опису стану реальних газів у значному інтервалі його густин  $\rho$  існує понад 150 термічних рівнянь стану, явний вигляд яких залежить від використовуваних в теорії, тобто при їх отриманні, моделей міжмолекулярної взаємодії. Найбільш простим з них (що на якісному рівні вірно пояснює поведінку реальних газів навіть під час їх переходу у рідину) є *рівняння Ван-дер-Ваальса*

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT.$$

Це рівняння відрізняється від рівняння Клайперона–Менделєєва двома поправками: на об'єм  $b$  самих молекул і на внутрішній тиск  $a/V^2$ , що обумовлений взаємним притяганням молекул газу ( $a$  і  $b$  – сталі, що не залежать від  $T$  і  $p$ , але різні для різних типів газів; у газах з великим  $a$  при сталих  $T$  і  $V$  тиск менший, а з великим  $b$  – більший).

Більш точними термічними рівняннями стану реального газу є перше й друге рівняння Дітерічі

$$p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}},$$
$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT;$$

рівняння Бертло

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

та інші.

Як калоричне так і термічне рівняння стану для реальних газів можуть бути теоретично отриманими методами статистичної фізики.

Термічне рівняння стану для реальних газів може бути записаним у вигляді ряду за степенями густини газу  $N/V$  для добутку  $pV$  (віріальна форма рівняння стану):

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\right),$$

де  $B, C, D, \dots$  – віріальні коефіцієнти, що є функціями температури (відповідно другим, третім, і ін.). Перший член віріального ряду відповідає ідеальному газу, в якому відсутня взаємодія між молекулами, другий враховує попарну взаємодію між молекулами, третій – потрійну взаємодію молекул і ін.

Вже з самого існування термічного рівняння стану можна отримати важливі наслідки. Якщо досліджувати такі зміни стану простої системи, за яких фіксованою є одна зі змінних, можна отримати три термічних коефіцієнти (розширення, стиску, пружності (тиску):

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

де  $V_0$  і  $p_0$  – об'єм і тиск системи при  $T = 0^\circ\text{C}$ .

Існування рівняння стану системи дозволяє з'ясувати, що ці коефіцієнти не незалежні один від іншого, а пов'язані співвідношенням

$$\alpha = p_0\beta\gamma,$$

важливим під час визначення  $\gamma$  у твердих і рідких тілах, оскільки ці тіла практично неможливо нагріти без зміни їх об'єму.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що називають макроскопічними параметрами системи?
2. За яким принципом макроскопічними параметрами системи поділяються на зовнішні та внутрішні? Наведіть приклади.
3. За яким принципом макроскопічними параметрами системи поділяються на інтенсивні та екстенсивні? Наведіть приклади.
4. Що називають мікроскопічними параметрами системи?
5. Сформулюйте нульовий початок термодинаміки.
6. Які ознаки стану теплової рівноваги ви знаєте?
7. Якою фізичною величиною характеризується стан теплової рівноваги?
8. Який принцип використовується для вимірювання температури?
9. Що називають термодинамічним процесом?
10. Дати означення рівноважного процесу.
11. Дайте означення гомогенної системи. Наведіть приклади.
12. Дайте означення гетерогенної системи. Наведіть приклади.
13. Що називають фазою гетерогенної системи?
14. Що називають компонентом системи? Як визначається число компонентів?
15. Що називають повною енергією системи, внутрішньою енергією системи?
16. Які існують шляхи зміни внутрішньої енергії системи?
17. Дати означення роботи як процесу.
18. Дати означення роботи як зміни енергії. Як визначається знак роботи?
19. Що називають теплопередачею?
20. Дати означення кількості теплоти. Як визначається знак кількості теплоти?
21. Як розрахувати роботу простого процесу?
22. Що називають теплоємністю системи?
23. Що називають рівнянням стану системи? Які бувають види рівняння стану?
24. Дайте означення калоричного рівняння стану. Наведіть приклади.
25. Дайте означення термічного рівняння стану. Наведіть приклади.
26. Що називають простою системою?
27. Наведіть приклади термічних рівнянь стану простої газової системи.

## 1.2 Основні закони термодинаміки

### 1.2.1 Перший закон термодинаміки.

1. Перший закон термодинаміки.
2. Теплоємності. Теплоти ізотермічних змін зовнішніх параметрів. Загальний вираз для зв'язку між  $C_p$  і  $C_v$  для простої системи (доведення).
3. Основні термодинамічні процеси та їх рівняння.
4. Зв'язок між коефіцієнтами пружності і теплоємностями.

## 1. Перший закон термодинаміки

Як ми вже з'ясували відомі два способи зміни внутрішньої енергії системи: теплота і робота. Правда є і третій спосіб – це обмін речовиною з оточуючи тілами, тобто в цьому процесі змінюється кількість молекул в системі, але цей спосіб ми поки що не враховуватимемо.

Кількість теплоти і робота не є повними диференціалами (бо є функціями процесу, а не стану системи), тому їх називають елементарними кількостями передачі тепла і виконаної роботи. Математично ці дві величини повністю еквівалентні, що зокрема, враховано й тим, що вимірюються вони однаковими одиницями.

*Перше начало (закон) термодинаміки* являє собою закон збереження енергії для теплових процесів.

Зміна внутрішньої енергії системи дорівнює алгебраїчній сумі енергій, переданих системі за рахунок теплопередачі та за рахунок виконаної роботи:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A$$

пам'ятаємо, що робота виконана над системою береться із знаком «-».

Або

$$Q = \Delta U + A,$$

тобто *теплота, що підводиться до системи частково йде на збільшення її внутрішньої енергії, а частково на виконання роботи над зовнішніми тілами.*

Для елементарного процесу

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + \sum_{i=1}^n F_i da_i . \quad (1.2.1)$$

Існують різні якісні формулювання першого закону термодинаміки, наприклад:

*Теплота, яку одержує система, йде на зміну її внутрішньої енергії і на виконання системою роботи.*

*Неможливий вічний двигун першого роду, тобто така періодично діюча машина, яка б виконувала роботу, більшу за енергію, що до неї підводиться.*

## 2. Теплоємності. Теплоти ізотермічних змін зовнішніх параметрів

Властивості систем, що вивчає термодинаміка (а отже й величини, що характеризують ці властивості) можуть бути поділені на два класи – термічні й калоричні. Ті властивості, що визначаються лише термічним рівнянням стану системи називають її *термічними властивостями*, ті ж властивості, що визначаються або тільки калоричним рівнянням стану, або разом калоричним й термічним рівняннями стану, називають *калоричними*



властивостями. До калоричних властивостей (величин) відносять перш за все теплоємності й теплоти ізотермічної зміни зовнішніх параметрів.

*Теплоємність* – калорична властивість системи. Вона визначає кількість теплоти, яку потрібно витратити для зміни температури системи на  $1^\circ\text{C}$  (або  $1\text{ K}$ ). Тому:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, [C] = \left[ \frac{\text{Дж}}{^\circ\text{C}} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{K}} \right] \quad (1.2.2)$$

Оскільки  $\delta Q$  залежить від способу теплообміну, тому й  $C$  залежить від нього, отже, теплоємність так само як і кількість теплоти є функцією процесу, а не стану системи: одна й таж система в залежності від того, що в ній відбувається під час нагрівання буде володіти різними теплоємностями. Чисельно величина  $C$  змінюється в межах від  $-\infty$  до  $+\infty$ . Найбільше практичне значення мають теплоємності  $C_p$  і  $C_v$ . Також дуже часто використовують питомі значення цієї величини, наприклад, *питому теплоємність*:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{\delta Q}{m \cdot dT}, [c] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг}^\circ\text{C}} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}} \right];$$

або *молярну теплоємність*:

$$C_v = \frac{C}{\nu} = \frac{\delta Q}{\nu \cdot dT} = \frac{\delta Q}{\frac{m}{\mu} \cdot dT} = c_\mu, [C_v] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}^\circ\text{C}} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \right].$$

З відшукуванням теплоємності тісно пов'язане поняття про термостат, що широко використовується у термодинаміці. *Термостат* – це тіло з настільки великою теплоємністю ( $C \rightarrow \infty$ ), що його температура під час теплообміну з будь-якою системою не змінюється.

Коли говорять про системи, що розміщені у термостаті, то мають на увазі систему, в якій при всіх процесах, що в ній відбуваються (розширення, намагнічування і т. ін.) температура підтримується сталою.

Перший початок термодинаміки дозволяє відшукати значення різноманітних теплоємностей і встановити зв'язок між ними, якщо відомими є термічне й калоричне рівняння стану системи.

Встановимо зв'язок між  $C_p$  і  $C_v$  для простої системи. Система, стан якої визначається лише трьома параметрами, наприклад,  $(p, V, T)$ , серед яких  $V$  – зовнішній, а  $(p, T)$  – внутрішні, називається простою. Для простої системи елементарну роботу сил розраховують за формулою  $\delta A = p dV$ , тоді згідно першого початку термодинаміки

$$\delta Q = dU + p dV, \quad (1.2.3)$$

де  $U = U(V, T)$  – калоричне рівняння стану для простої системи. Скористаємось властивостями повного диференціалу для функції стану системи  $U(V, T)$  як функції багатьох (двох) змінних:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (1.2.4)$$

1) якщо  $V = \text{const}$ , тоді  $dV = 0$ , отже,

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

Згідно означення теплоємності

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.2.5)$$

тому перший закон термодинаміки (1.2.3) для простої системи, з урахуванням (1.2.4) і (1.2.5), набуває вигляду:

$$\delta Q = C_V dT + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV. \quad (1.2.6)$$

2) якщо  $p = \text{const}$ , тоді, згідно (1.2.6),

$$\delta Q_p = C_V dT + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV_p. \quad (1.2.7)$$

Згідно означення теплоємності

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT},$$

тоді, поділивши праву і ліву частину рівняння (1.2.7) на  $dT$ , отримаємо

$$\frac{\delta Q_p}{dT} = C_V + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \frac{dV_p}{dT} \text{ або } C_p = C_V + \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Отже, остаточно шуканий зв'язок між теплоємностями  $C_p$  і  $C_V$  для простої системи має вигляд:

$$C_p - C_V = \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.2.8)$$

Якщо система не проста, то зовнішніх параметрів у неї більше, а тому і теплоємності будуть різні, навіть  $C_V, a_i$ , де  $a_i$  – інші зовнішні параметри.

У випадку ідеального газу ми маємо його термічне рівняння стану для будь-якої кількості речовини  $\nu$ :

$$pV = \nu RT, \quad (1.2.9)$$

а у кількості 1 моль:

$$pV = RT.$$

Виходячи з дослідів Гей-Люссака і Джоуля-Томсона, з яких випливає, що при розширенні розрідженого газу в пустоту, без надходження теплоти ( $\delta Q = 0$ ) його температура не змінюється. Згідно цих досліджень був сформульований закон Джоуля: *енергія ідеального газу, який перебуває при сталій температурі, не залежить від об'єму, який він займає*. Отже, оскільки  $\delta Q = 0$ ,  $dT = 0$ , тоді й  $dU = 0$ . Для дослідів Гей-Люссака  $dV = 0$ , тоді для виконання рівності (1.2.6) необхідно, щоб

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (1.2.10)$$

це і є математична форма запису закону Джоуля.

Тоді для ідеального газу одне із калоричних рівнянь буде наступним:

$$dU = C_V dT; U = \int C_V dT.$$

Результати дослідів підтверджують, що у одноатомних газів теплоємність  $C_V$  не залежить від температури, для решти ідеальних газів існує незначна залежність  $C_V(T)$ , що не важко зрозуміти, виходячи з молекулярних уявлень про багатоатомні ідеальні гази.

Вважаючи, що  $C_V(T) \neq f(T)$  і  $C_V = \text{const}$ , отримаємо калоричне рівняння стану ідеального газу

$$U = C_V T + U_0.$$

Використавши закон Джоуля (1.2.10), рівняння стану ідеального газу (1.2.9) і рівняння зв'язку між  $C_p$  і  $C_V$  (1.2.8), можна отримати відоме рівняння Майєра,

$$C_p - C_V = \left( \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{vRT}{p} \right)_p = \frac{vR}{p};$$

тоді,

$$C_p - C_V = vR. \quad (1.2.11)$$

Для одного моля ідеального газу рівняння Майєра (1.2.11) матиме спрощений вигляд

$$C_p - C_V = R,$$

для молярних теплоємностей:

$$C_{vp} - C_{vV} = R,$$

для питомих теплоємностей:

$$c_p - c_V = \frac{vR}{m} = \frac{R}{\mu}.$$

і для різниці теплоємностей, що приходить на одну молекулу ідеального газу:

$$C_p - C_V = \nu R = \frac{N}{N_A} R = \frac{1}{N_A} R = k,$$

де  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$  – стала Больцмана.

У випадку складних систем, якщо  $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$  і рівняння стану  $F = F(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ , то *теплоємність* дорівнюватиме

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_1, \dots, a_n} + \sum_i \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_1, \dots, a_n} + F_i \right] \frac{da_i}{dT}.$$

З цього співвідношення можна визначити теплоємності вигляду

$$C_{a_1, a_2, \dots, a_k}; C_{a_1, a_2, \dots, F_k}; C_{F_1, F_2, \dots, F_k} \text{ і ін.}$$

Окрім теплоємностей іншою важливою калоричною величиною є *теплота ізотермічного розширення* деякого зовнішнього параметру системи – *кількість теплоти, яка потрібна для збільшення цього параметру на одиницю при сталій температурі і інших зовнішніх параметрах*

$$l_{a_i} = \left( \frac{\delta Q}{\partial a_i} \right)_{a_1, \dots, a_n, T}. \quad (1.2.12)$$

Наприклад, при розширенні

$$l_V = \left( \frac{\delta Q}{\partial V} \right)_{a_1, \dots, a_n, T}.$$

Для ідеального газу, як з'ясовується з першого початку термодинаміки таким параметром є тиск газу  $l_V = p$ .

### 3. Основні термодинамічні процеси та їх рівняння

Перший закон термодинаміки є законом збереження енергії для термодинамічних процесів:

$$\delta Q = dU + \sum_i F_i da_i. \quad (1.2.13)$$

Оскільки  $U = U(a_i, T)$ , тоді

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_k, T} da_i, a_k \neq a_i. \quad (1.2.14)$$

Отже,

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_i \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_k, T} + F_i \right] da_i. \quad (1.2.15)$$

Як правило, реальні процеси переходу системи із одного стану в інший намагаються подати комбінацією більш простих термодинамічних процесів, в яких один з параметрів фіксований або сталий.

Можна виділити такі *прості термодинамічні процеси*:

- ізотермічний ( $T = \text{const}$ );
- адіабатичний ( $\delta Q = 0$ );
- політропічний ( $C = \text{const}$ );
- процес із сталим зовнішнім параметром ( $a_i = \text{const}$ );
- процес із сталим внутрішнім параметром ( $F_i = \text{const}$ ).

Найчастіше термодинаміка стикається з розглядом простих систем. Пам'ятаємо, що *простими* називають *системи*, стан яких визначається тільки одним зовнішнім параметром  $a$  та температурою  $T$ .

Для газів це  $a = V$  та  $F = p$ , тобто  $p = p(V, T)$  та  $U = U(V, T)$ .

Будемо розглядати просту газову систему. Тоді

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (1.2.16)$$

Для теплоємності:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}. \quad (1.2.17)$$

Розглянемо 5 основних процесів для такої системи:

1) *Ізохорний процес*:  $V = \text{const}$ ,

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad \delta Q_V = dU_V = C_V dT, \quad \delta A_V = p dV = 0.$$

2) *Ізобарний процес*:  $p = \text{const}$

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

$$C_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.2.18)$$

Для ідеального газу виконується експериментальний закон Джоуля, згідно математичної його форми запису (1.2.10),

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0,$$

тоді співвідношення (1.2.18) набуде вигляду

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

З іншого боку, із рівняння стану ідеального газу:

$$pV = \nu RT \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu}{p} R \Rightarrow C_p = C_V + \nu R, \quad (1.2.19)$$

у чому ми вже пересвідчилися під час отримання рівняння Майєра (1.2.11).

3) *Політропічний процес* – термодинамічний процес, при якому теплоємність:  $C = \text{const}$ . Із (1.2.17) з урахуванням (1.2.10), для ідеального газу отримаємо:

$$CdT = C_V dT + pdV \Leftrightarrow (C - C_V)dT = pdV. \quad (1.2.20)$$

Із рівняння стану (1.2.9),

$$pV = \nu RT,$$

$$T = \frac{1}{\nu R} pV \Rightarrow dT = \frac{1}{\nu R} (pdV + Vdp). \quad (1.2.21)$$

Тоді над співвідношенням (1.2.20) можна виконати ряд перетворень:

$$\begin{aligned} (C - C_V)(pdV + Vdp) &= \nu RpdV; \\ (C - C_V)pdV + (C - C_V)Vdp &= \nu RpdV; \\ (C - C_V - \nu R)pdV + (C - C_V)Vdp &= 0; \\ (C - (C_V + \nu R))pdV + (C - C_V)Vdp &= 0; \\ \frac{(C - C_p)}{(C - C_V)}pdV + Vdp &= 0 \text{ або } npdV + Vdp = 0, \end{aligned} \quad (1.2.22)$$

де  $n = \frac{(C - C_p)}{(C - C_V)}$  – показник політропи, а (1.2.22) – рівняння політропічного процесу у диференціальній формі. Тоді

$$\begin{aligned} n \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dp}{p} &= 0; \\ pV^n &= \text{const} \end{aligned} \quad (1.2.23)$$

– рівняння політропічного процесу в інтегральній формі у  $(p, V)$  координатах.

Оскільки  $p = \frac{\nu RT}{V}$ , то  $TV^{n-1} = \text{const}$ .

– рівняння політропічного процесу у  $(T, V)$  координатах.

При політропічному процесі відбувається частковий теплообмін із середовищем. Він займає проміжне положення на  $p-V$  діаграмі (рис. 1.4) між ізотермічним і адіабатичним ( $Q = \text{const}$ ) процесами. Криву, що описується рівнянням (1.2.23), називають політропою. На  $p-V$  діаграмі вона розташовується між ізотермою та адіабатою.

4) *Адіабатичний процес*  $\delta Q = 0$ :

$$C_a = \frac{\delta Q}{dT} = 0 = \text{const.}$$

Тоді диференціальне рівняння адиабатичного процесу буде частковим випадком рівняння політропічного процесу (1.2.22) і матиме вигляд:

$$\gamma p dV + V dp = 0, \quad (1.2.24)$$

де  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  – показник адиабати.

Термічні рівняння адиабатичного процесу у  $(p, V)$

координатах і  $(T, V)$  координатах відповідно мають вигляд:

$$pV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

5) Ізотермічний процес  $dT = 0$ :

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \infty = \text{const}, \quad n = \frac{\infty}{\infty} = 1 \Rightarrow pV = \text{const} \Leftrightarrow T = \text{const.}$$

В результаті узагальнення маємо граничні випадки політропічного процесу:

$$pV^n = \text{const}; \quad TV^{n-1} = \text{const}; \quad n = \frac{(C - C_p)}{(C - C_v)}.$$

Класифікацію часткових випадків політропічного процесу можна подати у вигляді таблиці 1.

Таблиця 1.

| Процес       | Показник політропи             | Теплоємність | Рівняння стану                                      |
|--------------|--------------------------------|--------------|---|
| адиабатний   | $n = \gamma = \frac{C_p}{C_v}$ | $C = 0$      | $pV^n = \text{const}$<br>$TV^\gamma = \text{const}$ |
| ізотермічний | $n = 1$                        | $C = \infty$ | $pV = \text{const}$                                 |
| ізобарний    | $n = 0$                        | $C = C_p$    | $p = \text{const}$                                  |
| ізохорний    | $n = \infty$                   | $C = C_v$    | $V = \text{const}$                                  |

#### 4. Зв'язок між коефіцієнтами пружності і теплоємностями

Перший початок термодинаміки дозволяє встановити зв'язок між коефіцієнтами пружності і теплоємностями системи.

Коефіцієнт пружності системи визначає зміну тиску (пружності), віднесеної до відносної зміни об'єму, і являє собою величину, обернену коефіцієнту стисливості:

$$K = -\frac{dp}{dV/V} = -V \frac{dp}{dV}. \quad (1.2.25)$$

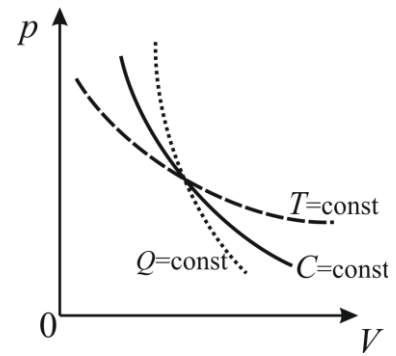


Рис. 1.4

Для того щоб  $K$  був додатнім (для стійких станів  $dp$  і  $dV$  мають різні знаки), поставлений знак мінус. Коефіцієнт пружності визначається величиною похідної  $dp/dV$ , що залежить від умов, за яких відбувається стиск.

Найбільш вживаними коефіцієнтами пружності є *ізотермічний* і *адіабатний*:

$$K_T = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \quad K_S = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S.$$

Відношення цих коефіцієнтів наступне:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{(\partial p / \partial V)_S}{(\partial p / \partial V)_T}.$$

Тоді із рівняння (1.24) для адіабатичного процесу,

$$\gamma p dV + V dp = 0; \quad \gamma p dV = -V dp; \quad (\partial p / \partial V)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$

а із урахуванням (1.2.9), рівняння стану,  $pV = \nu RT$ ,

$$(\partial p / \partial V)_T = \nu RT \left( -\frac{1}{V^2} \right) = -\frac{pV}{V^2} = -\frac{p}{V}.$$

Отже,

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{(\partial p / \partial V)_S}{(\partial p / \partial V)_T} = \gamma, \quad (1.2.26)$$

тобто відношення адіабатного і ізотермічного модулів пружності дорівнює відношенню теплоємностей  $C_p / C_V$ . Вимірюючи експериментально  $K_S$  і  $K_T$  можна відшукати  $\gamma$ .

Отже, через кожен точку на площині  $p - V$  можна провести ізотерму і адіабату. Нахил цих кривих до вісі абсцис визначається відповідними похідними  $(\partial p / \partial V)_T$  і  $(\partial p / \partial V)_S$ . Оскільки  $\gamma \geq 1$ , тому й  $K_S \geq K_T$  і  $(\partial p / \partial V)_S \geq (\partial p / \partial V)_T$ . Тобто адіабата на  $p - V$  діаграмі нахилена до вісі абсцис завжди крутіше ізотерми. Але можливий випадок, коли ізотерма і адіабата співпадають ( $\gamma = 1$ ), що спостерігається у води при  $t = 4^\circ\text{C}$  і нормальному атмосферному тиску, а також при певних температурах у йодистого срібла та каучуку.

### 1.2.2 Другий закон термодинаміки.

1. Різні формулювання II закону термодинаміки.
2. Оборотні і необоротні процеси.
3. Ентропія і температура.
4. Основне рівняння термодинаміки для рівноважних процесів. Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану.



5. Термодинамічна шкала температур.
6. Друге начало термодинаміки для нерівноважних процесів. Закон зростання ентропії.
7. Зростання ентропії при дифузії газів, парадокс Гіббса.
8. Цикл Карно і теореми Карно.

### **1. Різні формулювання II закону термодинаміки**

Перший закон термодинаміки формулює закон збереження енергії в процесах переходу системи від одного стану в інший, тобто воно задає рівняння процесу, не вказуючи напрямку його протікання.

*Другий закон (початок) термодинаміки* встановлює напрямок і характер протікання спонтанних процесів природи. Цей закон для розуміння значно складніший за перший. Він також є узагальненням дослідів і спостережень, значною мірою стимульованих винайденням і удосконаленням парової машини.

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

Існує декілька формулювань другого закону термодинаміки. Спочатку подамо його якісні формулювання.

Перше належить Р.Клаузіусу (1850 р).

В ньому закріплено той факт, що перетворення роботи в тепло і тепла в роботу – нерівноправні, а тому природні процеси мають односторонній характер.

*Неможливі такі процеси, єдиним результатом яких був би перехід деякої кількості теплоти від тіл менш нагрітих до тіл більш нагрітих.*

Тобто, теплота не може самостійно переходити від тіл холодних до тіл гарячих.

Наприклад, холодильник. Передача тепла від холодильника до більш теплого оточення відбувається за рахунок виконання роботи стороннім тілом – компресором.

Друге, незалежне, формулювання належить У.Томсону (лорду Кельвіну) (1851 р).

*Неможливі такі процеси, єдиним результатом яких були б відбір від якогось тіла теплоти та повне перетворення цієї теплоти в роботу.*

Наприклад. Ізотермічне розширення ідеального газу (рис.1.5): кількість теплоти  $Q_1$  повністю перетворюється в роботу  $A_1$  (процес  $a$ ), але ж змінився стан системи (об'єм газу  $V_2 > V_1$ ). Для того, щоб систему

повернути в попередній стан потрібно над нею виконати роботу  $A_2$  (процес  $b$ ).

Отже, внаслідок теплообміну можна одержати можливість виконати певну роботу, але цю роботу можна у незамкнених процесах одержати коли стан системи змінюється; коли ж процес замкнений, то система виконуючи роботу  $A_2$ , віддає також тепло  $Q_2$  іншим тілам. Ці явища перетворення тепла в роботу називають компенсацією.

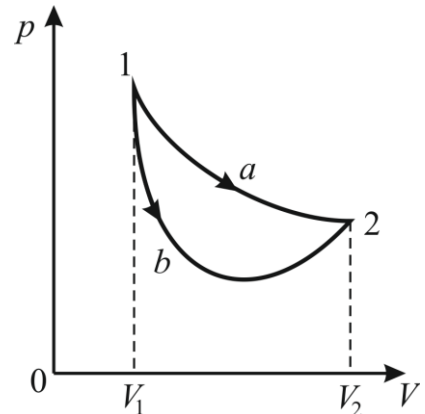


Рис. 1.5

Користуючись рис. 1.5 можна навести ще одне формулювання другого начала термодинаміки, формулювання Планка, що за змістом відображає але більш вузько формулювання Томсона.

*Неможливо створити такий періодично діючий двигун, який би повністю перетворював отриману теплоту в роботу. Це вічний двигун другого роду (вічний двигун першого роду – це машина, яка виконує роботу без надання їй енергії, тобто порушує закон збереження енергії).*

Математичний запис другого закону термодинаміки розглянемо у наступних пунктах 3, 6, 8 цієї теми.

## **2. Оборотні і необоротні процеси**

Всі процеси, що відбуваються в природі можна розділити на два типи: оборотні і необоротні.

*Процес переходу системи із стану 1 в стан 2 називають оборотним, якщо повернення системи до стану 1 зі стану 2 можна здійснити без будь-яких змін в оточуючих тілах.*

Отже, для оборотності процесу необхідно:

1) Щоб існував процес  $2 \rightarrow 1$  при якому система проходить через ті ж проміжні стани, що й при процесі  $1 \rightarrow 2$ .

2) Ні в системі, ні в оточуючих тілах, не відбувається жодних змін, коли система повернеться у вихідний стан.

*Якщо ж перехід з 2 в 1 неможливо здійснити без змін в оточуючих тілах, то такий процес є необоротним.*

Всі реальні процеси в реальних системах є необоротними. *Причина необоротності – це нееквівалентність теплоти і роботи.*

Приклади:

1) Розширення газу в пустоту, або взагалі розширення газу, бо при стисканні газу виконується більша робота, ніж при його самочинному розширенні.

Нехай газ розширюється в посудині з поршнем (рис. 1.6). При швидкому розширенні менша частина підведеної до системи теплоти  $Q$  піде на виконання роботи  $A_{\text{нр}}^+$  нерівноважного (необоротного) процесу, ніж при рівноважному (оборотному)  $A_p^+$ ,

$$A_{\text{нр}}^+ < A_p^+.$$

Якщо ж стискувати газ у зворотному шляху

$$A_{\text{нр}}^- > A_p^- = A_p^+.$$

Таким чином, якщо для рівноважного процесу  $A_p^+ = A_p^-$ , тобто після  $1 \rightarrow 2 + 2 \rightarrow 1$  (рис.1.7) система та оточуючі тіла придуть у попередній стан, але для такого ж процесу при переході до нерівноважного стану оточуючі тіла виконують більше роботи та отримують більше теплоти. Отже, характер необоротного процесу визначається напрямом його протікання.

2) Процес теплопередачі від гарячого тіла до холодного при скінченій різниці температур – необоротний.

3) Процес дифузії – необоротний.

4) Механічні процеси з тертям – необоротні.

### 3. Ентропія і температура

З другого закону термодинаміки, про неможливість вічного двигуна другого роду, випливає наслідок: біля кожного стану термічно однорідної системи існують такі стани, які з цього стану не можна досягнути рівноважним адіабатичним шляхом.

Дійсно, з першого закону термодинаміки  $Q = \Delta U + A$ , для замкненого адіабатичного процесу, випливає, що  $A = \oint pdV = 0$ , бо  $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ . Це можливо лише тоді, коли процес має вигляд спочатку розширення від 1 до 2, а потім стиснення від 2 до 1 (рис.1.8). Коли ж 2 і 1 не лежать на одній адіабаті, то адіабатичним шляхом із 2 до 1 ми не прийдемо.

Тому можна припустити, що існує така функція  $S(p, V)$ , що залишається сталою при

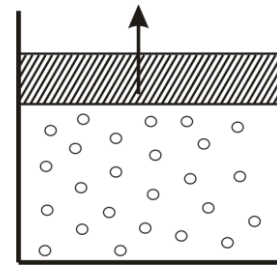


Рис. 1.6

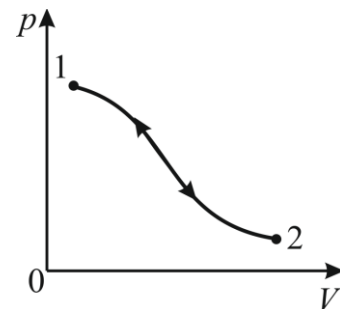


Рис. 1.7

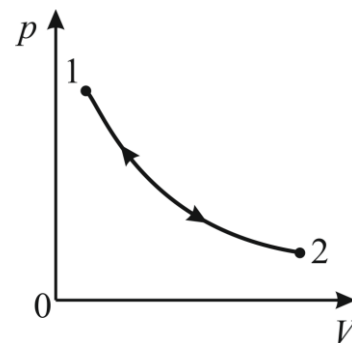


Рис. 1.8

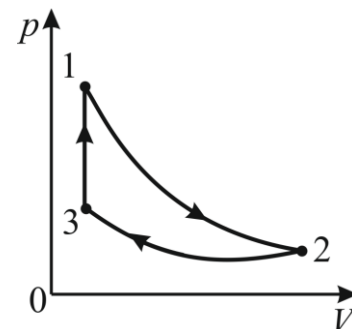


Рис.1.9

адіабатичному процесі ( $\delta Q = 0$ ) тобто є незмінною  $S(p, V) = \text{const}$ , де  $p = p(V)$  – рівняння адіабати  $1 \leftrightarrow 2$  на рисунку 1.8. Нова функція  $S(p, V) = \text{const}$  – є однозначною функцією стану системи. Графічно це означає, що графіки двох рівнянь адіабати не можуть перетинатись. Доведення виконаємо від супротивного. Нехай дві адіабати  $S_1 = S_1(p, V)$  і  $S_2 = S_2(p, V)$  перетинаються у деякій точці, наприклад, 2 (рис.1.9). Розглянемо цикл, що складається з двох адіабат  $S_1$  і  $S_2$  й ізохори  $3 \rightarrow 1$ . На цій ділянці тиск в системі зріс, а це означає, що система одержує тепло від зовнішнього джерела, але робота при цьому не виконується ( $V = \text{const}$ ). На ділянках  $1 \rightarrow 2$  і  $2 \rightarrow 3$  система не одержувала тепла. Оскільки цикл замкнений, тоді  $A = -Q$ ,  $\Delta U = 0$ . Отже, внаслідок цього процесу ми виготовили вічний двигун другого роду, що неможливо навіть коли процеси оборотні.

Тому  $S_1$  і  $S_2$  – не перетинаються, а тому немає точок де  $S$  – різне. Тобто функція  $S(p, V)$  – однозначна функція стану.

Висновок: кожную систему можна охарактеризувати раніше невідомою фізичною величиною, що зберігається при адіабатичних процесах. Цю нову величину називають – ентропія (гр. *en* – всередину, *trope* – поворот, перетворення)

Але слід зазначити, що вибір величини  $S$ , так само як і  $T$ , допускає певну неоднозначність.

Справді, коли обрати монотонну і однозначну функцію  $S = S(s)$ , тоді з умови  $s = \text{const}$  випливає, що й  $S = \text{const}$ , яку теж можна назвати ентропією. Це відповідає лише іншому вибору шкали вимірювання ентропії.

Але на відміну від температури, ентропія є адитивною величиною, що доводиться в солідних курсах термодинаміки, тобто  $S = S_1 + S_2$ , де  $S$  – ентропія системи, що складається з двох частин, а  $S_1$  і  $S_2$  – ентропії цих частин.

З'ясуємо, якою ж буде умова термодинамічної рівноваги для простої системи, що складається з двох частин. Нехай, незалежними змінними є ентропія і об'єм системи, тобто  $U = U(S, V)$ , тоді

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

позначимо як  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$  – деякий термодинамічний параметр системи

(поки що ми не знаємо, що він має зміст абсолютної температури), тоді

$$dU = TdS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV,$$

$$TdS = dU - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad (1.2.27)$$

Згідно першого закону термодинаміки для простої системи:

$$\delta Q = dU + pdV, \quad (1.2.28)$$

порівнюючи (1.2.27) і (1.2.28), отримаємо

$$\delta Q = TdS, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S.$$

Отже,

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.2.29)$$

Але наша система складається з двох частин, тому  $U = U_1 + U_2$ , отже

$$dU = dU_1 + dU_2 = T_1dS_1 + T_2dS_2 - p_1dV_1 - p_2dV_2.$$

Оскільки система рівноважна, то згідно умови механічної рівноваги її частин, тиски  $p_1$  і  $p_2$  однакові і дорівнюють  $p$ . Ентропія і об'єм системи є адитивними величинами, тому  $S = S_1 + S_2$ ,  $dS = dS_1 + dS_2$ .  $V = V_1 + V_2$ ,  $dV = dV_1 + dV_2$  тобто

$$dU = T_1dS_1 + T_2dS_2 - p(dV_1 + dV_2) = T_1dS_1 + T_2dS_2 - pdV.$$

Позначимо  $dS_2 = dS - dS_1$  і перепишемо останню рівність ще інакше:

$$dU = T_1dS_1 + T_2(dS - dS_1) - pdV = (T_1 - T_2)dS_1 + T_2dS - pdV.$$

Порівняємо отриманий наслідок з формулою (1.2.29), тоді матимемо, що

$$TdS = (T_1 - T_2)dS_1 + T_2dS,$$

$$(T - T_2)dS = (T_1 - T_2)dS_1.$$

Звідси видно, що якщо  $(T - T_2) = 0$ , тоді й  $(T_1 - T_2) = 0$ , тому  $T_1 = T_2 = T$  при рівновазі. Отже, параметр  $T$  має той же зміст, що й температура.

Таким чином, введена нами на початку доведення величина  $T = (\partial U / \partial S)_V$  – це абсолютна або термодинамічна температура рівноважної системи. На основі I закону термодинаміки можна довести, що температура є однозначною функцією рівноважного стану системи.

Тепер ми можемо сформулювати II закон термодинаміки для рівноважних процесів:

*У будь-якої термодинамічної системи існує нова однозначна й адитивна функція стану, яку називають ентропією, що при рівноважних адіабатичних процесах не змінюється.*

$$\delta Q = TdS \text{ або } dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.2.30)$$

Ця форма запису схожа з формулою для елементарної роботи, що виконує проста система,  $\delta A = pdV$ . В ній закріплено факт спорідненості  $\delta Q$  і  $\delta A$ , як мір зміни внутрішньої енергії системи.

Для замкненого оборотного адіабатичного процесу II закон термодинаміки математично запишеться таким чином

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (1.2.31)$$

це так звана рівність Клаузіуса, що годиться для будь-якого замкненого оборотного термодинамічного процесу.

#### 4. Основне рівняння термодинаміки для рівноважних процесів. Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану

Для рівноважних процесів, згідно II закону термодинаміки  $\delta Q = TdS$ . Коли цю рівність об'єднати з I законом термодинаміки  $\delta Q = dU + \delta A = dU + \sum_{i=1}^n F_i da_i$ , де у випадку простої системи

$\delta A = \sum_{i=1}^n F_i da_i = pdV$ , тоді ми отримаємо співвідношення:

$$TdS = dU + \delta A, \quad (1.2.32)$$

що називають *основним рівнянням термодинаміки для рівноважних процесів термодинамічних систем з постійним числом частинок*.

Для обчислення багатьох термодинамічних величин потрібно знати як термічне так і калоричне рівняння стану. Об'єднані I-й і II-й закони термодинаміки, у вигляді основної термодинамічної рівності, дозволяють встановити зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану. Покажемо це на прикладі простої системи:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}.$$

Нехай  $U = U(V, T)$ , тоді

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

Отже,

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (1.2.33)$$

Але  $dS$  – повний диференціал, а  $S = S(V, T)$  – функція стану системи, тому

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \quad (1.2.34)$$

порівнюючи праві частини рівнянь (1.2.33) і (1.2.34), отримаємо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right]. \quad (1.2.35)$$

Далі необхідно врахувати, що  $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ , для цього відшукаємо другі похідні від виразів (1.2.35), тобто

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}; \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \right) = -\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \end{aligned}$$

Врахуємо також, що  $U(V, T)$  те ж функція стану і володіє усіма властивостями повного диференціалу, тому  $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$ . Враховуючи

цю рівність, при порівнянні  $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ , отримаємо, що

$$-\frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

або інакше

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.2.36)$$

– це і є зв'язок між калоричним і термічним рівняннями стану.

Застосуємо формулу зв'язку між калоричним і термічним рівняннями стану для одного моля ідеального газу, а також для визначення  $C_p - C_V$ .

Термічне рівняння стану для одного моля ідеального газу має вигляд

$$pV = RT,$$

тому

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V} \right)_V = \frac{R}{V}.$$

Закон Джоуля для ідеального газу говорить про те, що

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,$$

підставимо враховані наслідки у формулу (1.2.36)

$$p = T \frac{R}{V} \text{ або } pV = RT,$$

отже, ми маємо абсолютно тотожній наслідок, тобто формула зв'язку між термічним і калоричним рівняннями стану працює, про що свідчить розглянутий приклад для ідеального газу.

Далі врахуємо, що для простої системи, якою є ідеальний газ  $U = U(V, T)$ , тоді

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

де  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ , а  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = \text{const}$ , тому

$$dU = C_V dT; \quad U = C_V T + U_0,$$

де сталу інтегрування  $U_0$  можна обрати рівною нулю. Якщо врахувати, що ідеальний газ є одноатомним, тоді  $C_V = \frac{3}{2}R$ , а  $U = \frac{3}{2}RT$ . Порівнюючи останню формулу з термічним рівнянням стану газу  $pV = RT$ , остаточно матимемо

$$pV = \frac{2}{3}U,$$

якщо ввести густину енергії  $u = U/V$ , то

$$p = \frac{2}{3}u,$$

цей зв'язок можливий лише для класичних і квантових ідеальних газів, коли кінетична енергія його молекул  $E_k \ll mc^2$ . У випадку релятивістських газів  $p = \frac{1}{3}u$  (тиск світла).

Згідно формули (1.2.8) зв'язок між  $C_p - C_V$  має вигляд

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

Якщо врахувати зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану (1.2.36), то формула (1.2.8) дещо зміниться

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.2.37)$$

тобто для обчислення  $C_p - C_V$  достатньо знати лише термічне рівняння стану. Наприклад, для одного моля ідеального газу  $pV = RT$ , тоді



$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \text{ а } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \Rightarrow C_p - C_V = T \frac{R}{V} \frac{R}{p} = T \frac{R^2}{pV} = T \frac{R^2}{RT} = R,$$

цей наслідок відповідає відомій формулі Майєра для одного моля ідеального газу.

### 5. Термодинамічна шкала температур

Користуючись нульовим принципом термодинаміки ми вже встановили поняття емпіричної температури  $t$ , але як з'ясувалось величина її різна для різних термометрів. Другий принцип термодинаміки дозволяє усунути цей недолік.

Нехай  $T = \varphi(t)$  – температура, але така, що не залежить від вибору робочого тіла. Відшукаємо зв'язок між  $T$  і  $t$ , поклавши, що стан термометричної величини визначатиметься зовнішнім параметром  $V$  і внутрішніми  $p$  та  $T = \varphi(t)$  (або  $t = \psi(T)$ ). Скористаємось зв'язком (1.2.36) між термічним і калоричним рівняннями стану системи

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

Для того, щоб ввести параметр  $t$ , виконаємо наступне:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{dt}{dt} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \left(\frac{dt}{dT}\right)_V,$$

далі необхідно пересвідчитись, що

$$\frac{dt}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_V,$$

і нарешті використавши зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану, отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \frac{dt}{dT}.$$

Розділимо змінні

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial p / \partial t)_V dt}{(\partial U / \partial V)_t + p},$$

і відшукаємо розв'язок

$$\ln T \Big|_{T_0}^T = \int_{t_0}^t \frac{(\partial p / \partial t)_V dt}{(\partial U / \partial V)_t + p} = I(t, t_0).$$

Отже,

$$\ln \frac{T}{T_0} = I(t, t_0) \text{ або } T = T_0 e^{I(t, t_0)}, \quad (1.2.38)$$

де  $T$  і  $T_0$  – абсолютні температури, що відповідають  $t$  і  $t_0$  за емпіричною шкалою.

З формул (1.2.38) видно, що абсолютна температура може бути або додатньою або від’ємною (за домовленістю). Коли одне тіло віддає тепло іншому, то вважається, що  $T_1 > T_2$ , тоді  $T > 0$ .

Звичайні системи в рівновазі не можуть мати  $T < 0$ .

Зв’язок між абсолютними і емпіричними температурами можна перетворити. Наприклад, для конкретної емпіричної температури  $t_1$ :

$$T_1 = T_0 e^{I_1(t_1, t_0)}, \text{ де } I_1(t_1, t_0) = \int_{t_0}^{t_1} \frac{(\partial p / \partial t)_V dt}{(\partial U / \partial V)_t + p},$$

тоді

$$T_1 - T_0 = T_0 e^{I_1(t_1, t_0)} - T_0 = T_0 (e^{I_1(t_1, t_0)} - 1),$$

врахувавши (1.2.38), про те, що

$$T = T_0 e^{I(t, t_0)},$$

знайдемо

$$\frac{T}{T_1 - T_0} = \frac{e^{I(t, t_0)}}{(e^{I_1(t_1, t_0)} - 1)},$$

або остаточно

$$T = (T_1 - T_0) \frac{e^{I(t, t_0)}}{(e^{I_1(t_1, t_0)} - 1)}. \quad (1.2.39)$$

Оберемо температурну шкалу такою, щоб різниця між основними точками  $t_1 - t_0 = 100$  °С і  $T_1 - T_0 = 100$  К відповідала одна одній, тоді

$$T = 100 \frac{e^{I(t, t_0)}}{(e^{I_1(t_1, t_0)} - 1)}. \quad (1.2.40)$$

Ця формула дозволяє відшукати абсолютну (термодинамічну) температуру  $T$  за даною емпіричною температурою  $t$ , що визначається за деякою властивістю тої або іншої термометричної речовини.

Але перевага вибору абсолютної температури тіла у порівнянні з емпіричною полягає в тому, що її можна визначити за будь-якими властивостями термометричної речовини. Отже, *величина абсолютної температури не залежить від вибору термометричної тіла*. Пересвідчитись у цій властивості не важко. Нехай стан деякої системи характеризується окрім емпіричної температури  $t$  ще й іншою емпіричною температурою  $\tau = \tau(t)$ . Абсолютна температура  $\theta$ , що визначається за допомогою емпіричної температури  $\tau$  (при тій самій різниці  $\theta_1 - \theta_0 = \tau_1 - \tau_0 = 100$  між основними точками), дорівнює

$$\theta = 100 \frac{e^{I(\tau, \tau_0)}}{(e^{I_1(\tau_1, \tau_0)} - 1)},$$

де

$$I(\tau, \tau_0) = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{(\partial p / \partial \tau)_V d\tau}{(\partial U / \partial V)_\tau + p} = \int_{t_0}^t \frac{(\partial p / \partial t)_V (dt / d\tau) d\tau}{(\partial U / \partial V)_t + p} = I(t, t_0),$$

$$I_1(\tau_1, \tau_0) = \int_{\tau_0}^{\tau_1} \frac{(\partial p / \partial \tau)_V d\tau}{(\partial U / \partial V)_\tau + p} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{(\partial p / \partial t)_V (dt / d\tau) d\tau}{(\partial U / \partial V)_t + p} = I_1(t_1, t_0)$$

з чого випливає, що  $\theta = T$ , тобто температура за абсолютною шкалою не залежить від вибору термометричного тіла.

Тому для обчислення абсолютної температури за формулою (1.2.40) в якості термометричного тіла можна обрати ідеальний газ, що перебуває під впливом всебічного тиску  $p$  і займає об'єм  $V$ . Для ідеального газу при сталому об'ємі  $p = p_0(1 + \alpha t)$ , де  $\alpha = 0,003661 \text{ K}^{-1} = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha$  – температура за шкалою Цельсія,  $(\partial U / \partial V)_t = 0$ . Інтеграл  $I$  та  $I_1$  в цьому випадку дорівнюватимуть:

$$I(t, t_0) = \int_{t_0}^t \frac{(\partial p / \partial t)_V dt}{(\partial U / \partial V)_t + p} = \int_{t_0}^t \frac{\alpha dt}{1 + \alpha t} = \ln \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0}, \quad I_1(t_1, t_0) = \ln \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}.$$

Підставляючи  $I$  та  $I_1$  у формулу (1.2.40), отримуємо

$$T = 100 \frac{1 + \alpha t}{\alpha(t_1 - t_0)},$$

і оскільки  $t_1 - t_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , тоді

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273,15 + t.$$

Абсолютний нуль температури за шкалою Цельсія дорівнює  $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Під час вибору величини 100 для різниці температур  $T_1 - T_0$ , які відповідають основним точкам, тобто вибору градуса Цельсія в якості одиниці температури, абсолютна температура співпадає з газовою температурою, виміряною за шкалою Кельвіна\* (\*Кельвін –  $1/273,16$  абсолютної температури потрійної точки води. Це визначення було дано в резолюції Десятої Генеральної конференції про міри та ваги (1954). Разом з тим за Міжнародною практичною температурною шкалою для потрійної точки води прийнята температура  $t = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$  точно. Тому формула переходу від практичної до абсолютної температури має вигляд  $T = 273,15 \text{ }^\circ\text{C} + t \text{ }^\circ\text{C}$ ). Якщо користуватись градусом Реомюра, тобто якщо припустити

$t_1 - t_0 = 80 \text{ }^\circ\text{R}$  і  $T_1 - T_0 = 80 \text{ K}$ ,  
 тоді  $1/\alpha = 273,15 \cdot 80/100 = 218,4$  і  $T = t + 218,4$ . Абсолютний нуль температури за шкалою Реомюра дорівнює  $-218,4 \text{ }^\circ\text{R}$ .

## 6. Друге начало термодинаміки для нерівноважних процесів. Закон зростання ентропії

Існування у рівноважної системи нової однозначної функції стану – ентропії  $S$  – відображає друге начало термодинаміки для рівноважних процесів. Сформулюємо тепер друге начало термодинаміки у застосуванні до нерівноважних, необоротних процесів.

Розглянемо (рис. 1.10) два близьких стани рівноваги 1 і 2 деякої системи. Нехай під час нерівноважного переходу з одного стану в інший (нерівноважний перехід системи умовно зображено сукупністю рисок, оскільки такі переходи неможна зобразити на будь-якій діаграмі) – система отримує від будь-якого тіла кількість теплоти  $\delta Q_{\text{нр}}$  і тоді вона виконує роботу  $\delta A_{\text{нр}}$ , таким чином, що згідно першого закону термодинаміки

$$\delta Q_{\text{нр}} = dU + \delta A_{\text{нр}}. \quad (1.2.41)$$

Якщо ж система переходить із стану 1 в стан 2 рівноважним шляхом і кількість теплоти, отримана від того ж тіла, дорівнює  $\delta Q$ , а виконана робота  $\delta A$ , тоді

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (1.2.42)$$

Перший перехід є необоротним, тому повернення системи у початковий стан без компенсації неможливий; другий перехід оборотний і систему можливо повернути у вихідний стан без будь-яких змін в оточуючих тілах. Віднімаючи з рівняння (1.2.41) рівняння (1.2.42), отримуємо для колового процесу

$$\delta Q_{\text{нр}} - \delta Q = \delta A_{\text{нр}} - \delta A. \quad (1.2.43)$$

Ця різниця не може бути рівною нулю, оскільки у супротивному випадку це означало б, що необоротний процес переходу системи з одного стану в інший можна здійснити рівноважним шляхом без будь-яких змін в оточуючих тілах (віддав при цьому нагрівнику кількість теплоти  $\delta Q = \delta Q_{\text{нр}}$ , і виконавши роботу  $\delta A = \delta A_{\text{нр}}$ ). Різниця (1.2.43) не може бути додатньою, оскільки це означало б, що під час рівноважного повернення системи після необоротного процесу у початковий стан, за весь виконаний коловий процес, системою була виконана робота  $\delta A_{\text{нр}} - \delta A > 0$  лише за

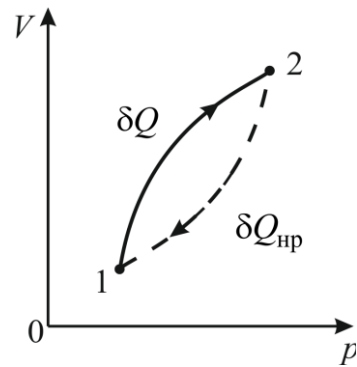


Рис. 1.10

рахунок теплоти нагрівника  $\delta Q_{\text{нр}} - \delta Q > 0$  без будь-якої компенсації. Різниця (1.2.43) може бути від'ємною. Це відповідає тому, що під час повернення системи після необоротного процесу у початковий стан рівноважним шляхом частина тепла  $\delta Q - \delta Q_{\text{нр}} > 0$  передається нагрівнику за рахунок зовнішньої роботи  $\delta A - \delta A_{\text{нр}}$ , що другому початку термодинаміки не суперечить:  $\delta Q_{\text{нр}} - \delta Q = \delta A_{\text{нр}} - \delta A < 0$ . Звідки випливає, що

$$\delta Q_{\text{нр}} < \delta Q, \quad (1.2.44)$$

$$\delta A_{\text{нр}} < \delta A. \quad (1.2.45)$$

Оскільки  $\delta Q = TdS$ , тоді з (1.2.44) отримуємо  $TdS > \delta Q_{\text{нр}}$ ; припускаючи, що  $T > 0 \text{ К}$ , маємо:

$$TdS > \delta Q_{\text{нр}}, \quad (1.2.46)$$

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T}. \quad (1.2.47)$$

З отриманих виразів (1.2.46) і (1.2.47) можна зробити декілька висновків:

1. Перехід системи з одного стану в інший, виконаний адіабатично рівноважним шляхом ( $\delta Q = 0$ ,  $dS = 0$ ), не можна здійснити адіабатично нерівноважним шляхом ( $\delta Q_{\text{нр}} = 0$ ,  $dS > 0$ ), і навпаки.

Тому, хоча під час адіабатних процесів робота системи як для рівноважного, так і нерівноважного процесів дорівнює зменшенню внутрішньої енергії, але навіть при однаковому зменшенні внутрішньої енергії у таких процесах роботу  $\delta A$  під час адіабатного рівноважного процесу не можна порівнювати з роботою  $\delta A_{\text{нр}}$  адіабатного нерівноважного процесу, оскільки кінцеві стани при цих адіабатних процесах будуть різними. Але якщо при адіабатному рівноважному переході системи із стану 1 в 2  $\delta A = -dU$ , то при рівноважному, але вже не адіабатному переході із 1 у 2  $\delta A_{\text{нр}} < -dU$  відповідно до (1.2.47).

2. Під час адіабатного нерівноважного процесу ( $\delta Q_{\text{нр}} = 0$ )

$$dS > 0 \text{ і } S_2 - S_1 > 0, \quad (1.2.48)$$

тобто під час такого процесу система переходить в стан з більшою ентропією: *під час адіабатних нерівноважних процесів ентропія системи зростає*. Це твердження часто називають законом зростання ентропії.

Те, що ентропія під час рівноважних процесів в адіабатних системах зростає, а не зменшується, пов'язано з умовою, яка визначає додатне значення абсолютної температури. За іншої додаткової умови, припустивши, що  $T < 0 \text{ К}$  ми мали б згідно (1.2.44), закон спадання

ентропії. Отже, закон зростання ентропії містить у собі не лише об'єктивний бік (однонапрямленість природних процесів), але й суб'єктивний момент – знак абсолютної температури, який надає об'єктивній стороні лише певний вигляд, не змінюючи її сутності.

*Твердження про зростання ентропії в адіабатично замкненій системі під час нерівноважних процесів (закон зростання ентропії) зображає другий початок термодинаміки для нерівноважних процесів.* Воно дозволяє характеризувати ентропію як міру необоротності процесів в замкненій системі. У цьому полягає фізичний зміст ентропії, якщо розглядати її, враховуючи особливості нерівноважних процесів.

Оскільки всі природні, самовільні процеси відбуваються із скінченою швидкістю, тобто є нерівноважними, отже під час таких процесів в замкнених системах ентропія завжди зростає. Таким чином, другий початок термодинаміки для нерівноважних процесів вказує напрямок їх протікання: *природні процеси в ізольованих (або тільки адіабатично ізольованих) системах проходять у напрямку збільшення ентропії.*

Для нерівноважного колового процесу з формули (1.2.47) можна отримати нерівність Клаузіуса

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{нр}}}{T} < 0. \quad (1.2.49)$$

Ця нерівність, так само як і формула (1.2.47), зображає *друге начало термодинаміки для нерівноважних процесів в адіабатично ізольованих системах* (на відміну від формули (1.2.48), що відповідає адіабатичним системам).

Об'єднуючи (1.2.30) і (1.2.46), у загальному випадку слід записати

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.2.50)$$

- це математичний запис другого закону термодинаміки в диференціальній формі у вигляді рівності-нерівності Клаузіуса, а співвідношення

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

- його інтегральна форма запису.

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

$$dS \geq 0.$$

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

*Основне рівняння, а також основну нерівність термодинаміки, що зображають об'єднані перший й другий закони термодинаміки, можна тепер записати у вигляді*

$$TdS \geq dU + \sum_i F_i da_i, \quad (1.2.51)$$

де знак рівності відноситься до рівноважних, а нерівності – до нерівноважних елементарних процесам. Для випадку простої системи основне рівняння і основна термодинамічна нерівність матимуть вигляд:

$$TdS \geq dU + pdV.$$

Усі подальші додатки термодинаміки базуються на її основних рівняннях і нерівності (1.2.51).

Отже, теплота і робота нерівноцінні в тому розумінні, що робота може повністю переходити в теплоту, тобто енергію хаотичного руху частинок, а теплоту у роботу повністю перетворити неможливо. Внаслідок цього довільні процеси в замкненій системі мають певний напрямок протікання, а форми енергії, пов'язані з упорядкованим рухом або станом системи (механічна, електрична, магнітна і гравітаційна енергії), перетворюються у внутрішню енергію і знецінюються. Такі процеси називають дисипативними (лат. *dissipatio* – розсіяння) і пов'язані з необоротністю.

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

На закінчення цього пункту ще раз зауважимо, що основою другого закону термодинаміки є необоротність реальних процесів. Однак природу необоротності, отже, й глибинний зміст другого закону термодинаміки в межах феноменологічної теорії пояснити неможливо. Пояснення можливе лише за допомогою методів статистичної фізики.

У наступних двох пунктах розглянемо деякі наслідки другого начала термодинаміки.

## 7. Зростання ентропії при дифузії газів, парадокс Гіббса

Одним з необоротних процесів в системі є дифузія. З явищем дифузії пов'язаний *парадокс\* Гіббса*. (\**Парадокс* – це істинне твердження, але незвичайне й суперечить загальноприйнятому і про яке хотілося б сказати, що цього не може бути. Але існує й інше поняття – *паралогізм* – хибне твердження, що виглядає правдоподібно. Паралогізм означає міркування, в якому ненавмисно вкралася логічна помилка).

Згідно другого начала термодинаміки взаємодифузія двох газів приводить до росту ентропії.

Нехай в посудині перебувають два різних ідеальні гази, розділені між собою непроникною перегородкою; гази мають однаковий тиск і температуру але різні об'єми і маси, тоді термічні рівняння стану для обох газів матимуть вигляд:

$$pV_1 = \nu_1 RT \text{ та } pV_2 = \nu_2 RT.$$

## Термодинаміка

Оскільки ідеальний газ – це проста система, тоді згідно основної термодинамічної рівності для простої системи

$$TdS = dU + pdV,$$

де  $dU = C_V dT$  – для ідеального газу. Врахувавши цей факт з'являється можливість відокремлення змінних:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV,$$

враховуючи термічне рівняння стану для ідеального газу, виконаємо заміну  $p/T = \nu R/V$ , тоді

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V},$$

отже, інтегральний наслідок матиме вигляд:

$$S = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0,$$

де  $S_0$  – деяка невизначена стала інтегрування.

Оскільки тиск у розглядуваній системі змінюється, внаслідок взаємодифузії, тому маємо зміну ентропії для кожного з газів:

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}, \text{ а } \Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Оскільки ентропія – адитивна величина, тому для всієї системи

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

або

$$\Delta S = R \ln \frac{(V_1 + V_2)^{\nu_1} \cdot (V_1 + V_2)^{\nu_2}}{V_1^{\nu_1} V_2^{\nu_2}}.$$

Таким чином, в процесі взаємодифузії двох різних газів ентропія такої стреми зростає, бо це процес необоротний.

Очевидно, що процес взаємного розділення двох газів ніхто не спостерігав, бо він насправді ніколи не відбувається. Це означає, що сама собою, як наслідок такого процесу ентропія не зміниться. Вона може лише зростати або залишатись сталою.

Припустимо, що по різні боки перегородки знаходиться один і той же газ. Коли перегородку прибрати почнеться самодифузія між молекулами одного й того ж газу. З одного боку зрозуміло, що прибирання перегородки нічого не змінить у стані газу, дві частини його об'єднаються в одну систему. Тому внаслідок усунення перегородки ніяких необоротних змін не повинно відбуватись, а отже, ентропія системи не повинна зростати. З іншого боку, з вище записаної формули випливає, що



$$\Delta S = R \ln \frac{(V_1 + V_2)^{2\nu}}{(V_1 \cdot V_2)^\nu} > 0.$$

Ці два суперечливі висновки і складають зміст парадоксу Гіббса.

Розв'язати парадокс Гіббса означає встановити фізичне обґрунтування стрибка величини  $\Delta S$  під час переходу від суміші наскільки завгодно близьких газів до суміші однакових газів.

Фізичним обґрунтуванням парадоксу Гіббса є неможливість розділення на першопочаткові порції суміші тотожних газів на відміну від припустимого термодинамікою розділення суміші наскільки завгодно мало відмінних один від одного газів.

## 8. Цикл Карно і теореми Карно

Другий закон термодинаміки був встановлений під час аналізу роботи теплових двигунів (С.Карно, 1824 р). С.Карно була сформульована й розв'язана проблема можливого збільшення коефіцієнта корисної дії теплових двигунів. Відносно ККД теплових двигунів Карно встановив дві теореми, які разом еквівалентні другому началу термодинаміки.

Розглянемо роботу теплової машини.

*Тепловою машиною називають періодично діючий двигун, що здійснює роботу за рахунок зовнішньої теплоти.*

Якщо її робота описується за допомогою оборотних процесів – це ідеальна тепла машина.

Коефіцієнтом корисної дії  $\eta$  теплового двигуна називають відношення роботи  $A$ , що виконується машиною за цикл, до кількості теплоти  $Q_1$ , що отримує машина за цей цикл:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}.$$

Згідно першого началу термодинаміки,

$$A = \oint \delta Q = Q_1 - Q_2,$$

де  $Q_2$  – абсолютне значення кількості теплоти, що віддає робоче тіло теплової машини за цикл, тому

$$\eta = \frac{\oint TdS}{\left(\oint TdS\right)_{dS>0}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

де інтеграл  $\left(\oint TdS\right)_{dS>0}$  обраховують на тих ділянках циклу, на яких  $dS > 0$ .

Для графічного зображення процесів скористаємось ентропійною діаграмою на площині з осями  $S, T$  (рис.1.11 (а)). На цій діаграмі величина  $A = \oint \delta Q = \oint TdS$  дорівнює площі циклу, а  $Q_1 = \left(\oint TdS\right)_{dS>0}$  визначає площу,

що обмежена граничними адіабатами  $S_1$  і  $S_2$ , віссю абсцис і елементами циклу.

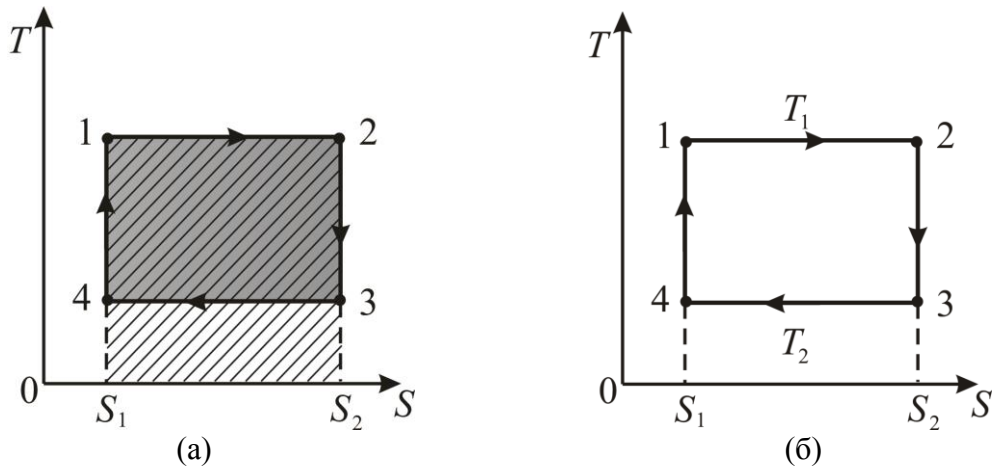


Рис. 1. 11

Розрахуємо ККД циклу Карно, що складається з двох ізотермічних і двох адіабатичних процесів. На діаграмі  $S, T$  цей цикл зображено на рис. 1.11(б) Машиною Карно називають ідеальний тепловий двигун, що діє за таким циклом. На ізотермі  $1 \rightarrow 2$  теплоту  $Q_1$  машина отримує від нагрівника, на ізотермі  $3 \rightarrow 4$  теплоту  $Q_2$  машина віддає охолоджувачу. Ці теплоти і робота машини за цикл дорівнюють:

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1), \quad Q_2 = T_2(S_2 - S_1),$$

$$A = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1),$$

таким чином, ККД циклу Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.2.52)$$

Звідки видно, що ККД циклу Карно не залежить від природи робочої речовини теплової машини і граничних адіабат, а визначається лише температурами нагрівника і охолоджувача (перша теорема Карно). З формули (1.2.52) випливає також, що вплив зміни температур  $T_1$  і  $T_2$  на величину ККД циклу Карно різний:

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2},$$

оскільки  $T_1 > T_2$ , то  $|\partial \eta / \partial T_1| < |\partial \eta / \partial T_2|$ . Тобто, зміна температура нагрівника у меншій степені впливає на зміну ККД циклу Карно, ніж зміна температури охолоджувача.

Чим нижча температура  $T_2$  охолоджувача при фіксованій температурі  $T_1$  нагрівника, тим вищий ККД циклу Карно. Але цикл Карно із температурою  $T_2$  охолоджувача рівною 0 К, здійснити неможливо,

оскільки це суперечить другому началу термодинаміки (теплота  $Q_1$ , отримана від нагрівника, у такому циклі повністю перетворилася б в роботу). Неможливість за другим началом термодинаміки циклу Карно мати температуру  $T_2 = 0 \text{ К}$  полягає не в тому, що  $0 \text{ К}$  не можна досягнути (це питання розв'язується не другим началом термодинаміки), а у тому, що такий цикл не можна замкнути, бо він вироджується у сукупність двох співпадаючих адіабат і ізотерм. Таким чином, другому початку термодинаміки не суперечить досягнення  $0 \text{ К}$ , але цикл Карно із температурою охолоджувача  $T_2 = 0 \text{ К}$  неможливий.

Теорема Карно вказує шлях збільшення ККД теплових двигунів. Хоча жодна реальна теплова машина, що використовується в техніці не працює за циклом Карно, бо це ідеальна теплова машина. Значення цього циклу полягає в тому, що він має найбільший ККД у порівнянні з циклами, що працюють у тих самих температурних межах, і є мірою ККД для всіх інших циклів.

Якщо машина при заданих зовнішніх умовах працює за деяким циклом і отримує під час необоротного (реального) циклу ту ж кількість теплоти  $Q_1$ , що і під час необоротного, тоді, згідно (1.2.45), робота  $A_{\text{нр}}$  за необоротний цикл є меншою ніж робота  $A$  оборотного циклу, ККД необоротної машини  $\eta_{\text{необор}} = A_{\text{нр}}/Q_1$  менший за ККД оборотної машини  $\eta_{\text{обор}} = A/Q_1$  (друга Теорема Карно):

$$\eta_{\text{необор}} < \eta_{\text{обор}} \quad (1.2.53)$$

Всі теплові машини поділяють на три основні типи: теплові двигуни, теплові насоси (нагрівальні машини) і холодильні машини.

*Теплові двигуни* перетворюють тепло в роботу.

*Теплові насоси* за рахунок затраченої роботи і виділення у середовище (з нижчою температурою) тепла нагрівають тіла більш високої температури.

*Холодильні машини* внаслідок затрат на виконання роботи відбирають тепло від охолоджуваного тіла і віддають це тепло в оточуюче середовище.

Під час безпосередньої дії цих машин, робоче тіло здійснює замкнений цикл:

в двигуні – в прямому напрямі (за годинниковою стрілкою);

в холодильнику і насосі – в зворотному (проти годинникової стрілки).

Для всіх машин  $Q_1 = Q_2 + A$ , де  $Q_1$  – отримана (чи надана у зворотному циклі) кількість тепла від тіла з більш високою температурою;  $Q_2$  – передане (чи отримане) тепло тілу (середовищу) з більш низькою температурою

Згідно другого начала термодинаміки для теплового двигуна  $Q_1 > A$ , а для насоса і холодильника  $A \leq Q_1$  ( $A = Q_1$ , а  $Q_2 = 0$  означає, що в тепло перетворюється лише витрачена робота) Ці машини можна охарактеризувати за допомогою відповідних коефіцієнтів:

Двигун – коефіцієнтом корисної дії (ККД):

$$\eta = \frac{A}{Q_1} < 1;$$

Насос – коефіцієнтом перетворення:

$$\varphi = \frac{Q_1}{A} \geq 1 \quad (\varphi = 0, Q_2 = 0);$$

Холодильник – холодильним коефіцієнтом:

$$\psi = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_1 - A}{A} = \frac{Q_1}{A} - 1 = \varphi - 1,$$

тобто  $\psi$  може бути довільним ( $\varphi = 0 \Rightarrow \psi < 0$ ;  $\varphi > 0 \Rightarrow \psi > 0$ ;  $\varphi > 2 \Rightarrow \psi > 1$ ).

### **1.2.3 Третій закон термодинаміки.**

1. Хімічна спорідненість. Різні формулювання третього закону термодинаміки. Теорема Нернста.
2. Недосяжність абсолютного нуля.
3. Виродження ідеального газу.

### **1. Хімічна спорідненість. Різні формулювання третього закону термодинаміки. Теорема Нернста.**

Відкриття третього закону термодинаміки пов'язано з відшуканням *хімічної спорідненості* – величини, що визначає здатність різних величин хімічно реагувати одна на одну. Ця величина визначається роботою  $W$  хімічних сил під час реакції.

Перший і другий закони термодинаміки дозволяють обрахувати хімічну спорідненість  $W$  лише з точністю до деякої невизначеної функції  $I(V)$ . Для того щоб визначити цю функцію, потрібні, додатково до двох принципів термодинаміки, нові дослідні факти про властивості тіл.

Ще одна проблема пов'язана із невизначеністю сталої інтегрування  $S_0$  під час обчислення ентропії, у той час, як деякі величини залежать від її значення. Наприклад, для визначення ентропії потрібно скористатись формулою (1.2.30), в яку входить кількість теплоти, що отримує або віддає система внаслідок теплопередачі.

Найпростіший спосіб обчислення кількості теплоти ґрунтується на використанні теплоємності, тобто

$$\delta Q = CdT. \quad (1.2.54)$$

Теплоємність істотно залежить від маси тіла та від умов, за яких відбувається теплообмін. Зауважимо також, що ця величина, як правило, є функцією температури:

$$C = C(T), \quad (1.2.55)$$

тому, враховуючи (1.2.30)

$$dS = \frac{C(T)dT}{T},$$

а в інтегральній формі

$$S = \int \frac{C(T)dT}{T} + S_0.$$

Пояснити, який фізичний зміст має стала інтегрування  $S_0$  ні перший, ні другий принципи термодинаміки не спроможні.

Подібні проблеми розв'язуються за допомогою *третього закону термодинаміки*, який не впливає ні з першого, ні з другого законів.

На початку ХХ століття при дослідженні властивостей тіл за низьких температурах (1906 р.) відомий німецький фізик і хімік В. Нернст встановив одне з формулювань третього закону термодинаміки:

*При наближенні температури до 0 К ентропія всякої рівноважної системи при ізотермічних процесах перестає залежати від будь-яких параметрів стану і прямує до будь-якої, однакової для всіх систем величини, яку можна прийняти за нуль ентропії.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, a_2) - S(T, a_1)] = 0 \Leftrightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right) = 0. \quad (1.2.56)$$

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

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

Тоді коли  $T = 0$ ,  $dS = 0 = \delta Q$  – тобто процеси стають адіабатичними.

На основі цього можна дати таке формулювання третього начала термодинаміки:

*Жодним процесом охолодження неможливо досягти абсолютного нуля температур.*

Існує ряд речовин (деякі сплави, гліцерин, СО, NO, та ін.), для яких  $\Delta S$  коли  $T \rightarrow 0$  прямує до відмінної від нуля величини.

Детальний аналіз показав, що це тільки здається протиріччям третьому принципу термодинаміки пов'язано з «заморожуванням» деяких речовин в метастабільних або нерівноважних станах, в яких за низької температури ці речовини можуть перебувати досить тривалий час (дні, тижні), перш ніж перейдуть до рівноважного стабільного стану. Коли ж були проведені виміри з досить тривалим часом спостереження, то виявилось, що різниця ентропії  $\Delta S$  зникає в усіх випадках коли  $T \rightarrow 0$ .

На даний момент справедливість третього принципу термодинаміки доведена для всіх термодинамічних рівноважних систем.

## **2. Недосяжність абсолютного нуля.**

З третього принципу термодинаміки безпосередньо випливає недосяжність абсолютного нуля температури 0 К.

Дійсно, охолодження системи здійснюється повторенням слідуєчих один за одним процесів адіабатного розширення (в яких знижується температура) і ізотермічного стиснення (в яких зменшується ентропія). Виходячи з третього принципу термодинаміки, при ізотермічних процесах, коли температура близька до 0 К, ентропія перестає змінюватися при стисненні. Тому стан  $S = 0$  за скінчену кількість вище згаданих процесів недосяжний, відповідно недосяжний і стан з  $T = 0$ , оскільки згідно з третім принципом термодинаміки стан  $T = 0$  співпадає зі станом  $S = 0$ , тому до температури  $T = 0$  можна лише асимптотично наближатися.

Цей наслідок третього принципу термодинаміки по своєму змісту еквівалентний до самого третього принципу термодинаміки, тобто якщо третій принцип термодинаміки не справедливий, то можна досягти абсолютного нуля температури, і якщо можна досягти  $T = 0$ , то різниця значень ентропії при  $T = 0$  повинна бути відмінною від нуля, а в свою чергу неможливо. Саме з цієї причини третім принципом термодинаміки часто називають принцип недосяжності абсолютного нуля. Так формулював цей принцип Нернст, який не застосовував поняття ентропії. Але формулювання третього принципу термодинаміки в вигляді закону про поведінку ентропії при  $T \rightarrow 0$  К більш зручна, так як безпосередньо приводить до його математичного запису

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right) = 0.$$

## **3. Виродження ідеального газу.**

Вираз для ентропії 1 моля ідеального газу:

$$S = C_V \ln T + R \ln \left( \frac{V}{N} \right) + S_0.$$

Отримане при використанні рівняння Клапейрона-Менделєєва  $pV = RT$  і положення незалежності теплоємності  $C_V$  одноатомного газу від температури, суперечить третьому закону термодинаміки: по-перше, зміна ентропії

$$(\Delta S)_T = R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right),$$

при ізотермічному процесі, коли  $T=0$  К, не дорівнює нулю і, по-друге, коли  $T \rightarrow 0$  К ентропія прямує не до сталої величини, а до нескінченності. Це доводить те, що за низької температури ідеальний газ повинен вести себе не за рівнянням Клапейрона-Менделєєва і законом  $C_V = \text{const}$ , а інакше. Таке відхилення ідеального газу від класичних законів (отриманих з класичної статистики) називається *виродженням*.

Третій закон термодинаміки, відповідно, показує виродження ідеальних газів за низької температури. Як показав розвиток квантової статистики, таке виродження дійсно має місце. Воно показує недосконалість класичної механіки та оснований на ній класичної статистики в області низьких температур. Квантова статистика показує, що третій закон термодинаміки є макроскопічним проявом квантових властивостей реальних систем за низьких температур.

### *Запитання для самоперевірки:*

1. Які величини входять в перший принцип термодинаміки?
2. Що називають вічним двигуном першого роду?
3. Які існують формулювання першого принципу термодинаміки?
4. Що називають термостатом?
5. Запишіть перший закон термодинаміки для простої газової системи.
6. Сформулюйте закон Джоуля.
7. Наведіть приклади простих термодинамічних процесів.
8. Отримайте рівняння Майєра.
9. Запишіть рівняння політропічного процесу. Що таке показник політропи?
10. Отримайте рівняння адиабати.
11. Дайте означення коефіцієнту пружності системи.
12. Які закономірності встановлює другий закон термодинаміки?
13. Які процеси називають необоротними? Наведіть приклади.
14. Наведіть основні формулювання другого закону термодинаміки.
15. Дайте означення зведеної теплоти процесу.
16. Дайте означення та назвіть основні риси ентропії системи.
17. Поясніть суть парадоксу Гіббса.
18. Отримайте формулювання другого начала термодинаміки через ентропію системи.
19. Опишіть основні типи теплових машин.
20. Сформулюйте теорему Карно.
21. Наведіть формулювання третього закону термодинаміки.
22. Сформулюйте теорему Нернста.
23. Що таке абсолютний нуль температур?

### **1.3 Методи термодинаміки. Метод циклів і метод термодинамічних потенціалів. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.**

1. Метод циклів та метод термодинамічних потенціалів.

2. Основні термодинамічні потенціали. Рівняння Гібса-Гельмгольца.
3. Система із змінним числом частинок. Хімічний потенціал.

### 1. Метод циклів та метод термодинамічних потенціалів.

В термодинаміці застосовують два метода розрахунку різних процесів: метод циклів та метод термодинамічних потенціалів (функцій).

Історично першим методом, що з'явився є метод циклів, він полягає в тому, що для встановлення певних закономірностей того чи іншого явища розглядається підходящим чином підібраний оборотний цикл і до цього циклу застосовують перший і другий принципи термодинаміки:

$$\delta Q = dU + \delta A; \quad dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

За допомогою цих рівнянь намагаються встановити шукану закономірність. Для оборотних процесів перший та другий принцип термодинаміки мають вигляд:

$$\oint \delta Q = A \quad \text{та} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

В більшості випадків досліджувану систему уявно примушують виконати цикл Карно, а тому можна використовувати вираз для ККД:

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

Для прикладу розглянемо 1 моль речовини, що являє собою насичену пару в контакті з рідиною. Як поводить себе тиск пари із температурою?

Розглянемо мікро-цикл Карно (рис. 1.12). Нехай в стані 1 ми мали рідину.

1→2 – ізотермічне розширення – рідина переходить у пару  $p = \text{const}$ .

2→3 – адіабатне розширення  $p \downarrow T \downarrow$ .

3→4 – ізотермічне стискання.

4→1 – адіабатне стискання.

На ділянці 1→2 один моль газу ізотермічно розширюється, із рідини перетворюється в пару, за умови що  $T = \text{const}$ ,  $Q_1 = \lambda m$ ;

На ділянці 2→3 адіабатично розширюється, а температура спадає на  $dT$ , а тиск  $dp$ ;

На ділянці 3→4 ізотермічне стиснення, коли  $T_2 = T - dT$ , при цьому холодильнику передається  $Q_2$ , а пара знову переходить в рідину.

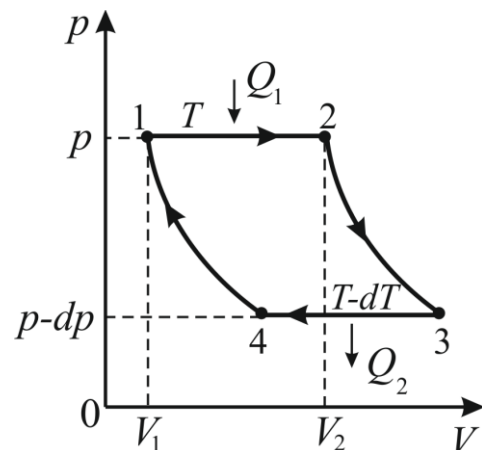


Рис. 1.12



На ділянці 4→1 адіабатичне стиснення, температура і тиск підвищуються до  $T$  і  $p$ , цикл замикається.

Для такого циклу

$$A = p(V_2 - V_1) + (p - dp)(V_1 - V_2) = (V_2 - V_1)dp = Q_1 - Q_2,$$

де  $V_1$  – об'єм рідини,  $V_2$  – об'єм пари. Тоді

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{(V_2 - V_1)dp}{\lambda}$$

З іншого боку

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

Таким чином

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} &= \frac{V_2 - V_1}{\lambda} dp \Rightarrow \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}. \end{aligned} \quad (1.3.1.)$$

Рівняння (1.3.1) – рівняння Клаузіуса для опису поведінки тиску насиченої пари із зміною температури. Таким чином, ми відшукали залежність тиску насиченої пари від температури.

Метод циклів є одним з перших методів термодинамічних досліджень. У своїх дослідження Карно, Клаузіус, Нернст використовували лише цей метод.

Але метод колових процесів (циклів) має великий недолік, оскільки для дослідження тої чи іншої закономірності потрібно підбирати оптимальний цикл, тобто успіх розв'язку залежить від вдалого вибору циклів.

Тепер переважна більшість задач розв'язується методом термодинамічних потенціалів. Цей метод був розвинутий Гіббсом.

*Термодинамічними потенціалами називають функції незалежних змінних – макроскопічних параметрів системи, які повністю описують її термодинамічний стан.*

Ідея методу полягає в тому, що основні рівняння термодинаміки

$$TdS = dU + \delta A,$$

є можливість для системи ввести деякі допоміжні функції, зміни яких обчислюється досить легко, бо є повними диференціалами і описують стан розглядуваної термодинамічної системи.

Метод потенціалів полягає у використанні властивостей повного диференціалу введених термодинамічних функцій, що дозволяє отримати рівняння необхідні для аналізу того чи іншого явища.

Термодинамічні потенціали мають наступні властивості:

1. Вони адитивні і однозначні функції стану;

2. При певному виборі незалежних змінних. Їх похідні мають фізичний зміст (рівні термодинамічним параметрам);

3. Зміна цих функцій часто рівна виконаній системою роботі, тобто вони проявляють себе як потенціали;

4. В стані рівноваги термодинамічні функції досягають екстремальних значень.

Найчастіше використовують: внутрішню енергію  $U$ , вільну енергію  $F$ , термодинамічний потенціал Гіббса  $\Phi$ , ентальпію  $H$ .

## **2. Основні термодинамічні потенціали. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.**

Розглянемо спочатку прості системи. В цьому випадку для рівноважних процесів основне рівняння термодинаміки має вигляд:

$$TdS = dU + A da,$$

або, якщо  $A = p$ ,  $a = V$ , тоді

$$TdS = dU + pdV.$$

Це рівняння зв'язує п'ять функцій стану:  $T$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $p$ ,  $V$ . сам же стан системи визначається двома параметрами. Тому, вибираючи з п'яти названих величин дві в якості незалежних змінних, отримаємо, що основне рівняння містить ще три невідомі функції. Для їх визначення необхідно до основного рівняння термодинаміки додати ще два рівняння, якими можуть бути термічне і калориметричне рівняння стану

$$p = p(V, T),$$

$$U = U(V, T),$$

якщо в якості незалежних параметрів вибрані  $V$ ,  $T$ .

Але при деяких незалежних змінних основне рівняння термодинаміки дозволяє знайти всі три незалежні функції, якщо до нього додати не два, а лише одне рівняння. Насправді:

1. Якщо незалежними змінними є  $S$  і  $V$  (що входять в рівняння під знаком диференціала), то для визначення інших трьох змінних за допомогою основного рівняння термодинаміки додатково потрібно знати лише одне рівняння для енергії  $U$  як функції цих змінних:

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

Дійсно, знаючи цей вираз, можливо за допомогою основного рівняння термодинаміки, яке ми запишемо у вигляді

$$dU = TdS - pdV,$$

простим диференціюванням визначити інші дві термічні змінні:

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

Якщо взяти другу похідну від  $U(S, V)$ , тоді

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V},$$

звідки

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}, \quad (1.3.2.)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V} K_S,$$

де

$$K_S = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S. \quad (1.3.3.)$$

Враховуючи, що  $dU$  – повний диференціал, можна, навіть не знаючи явного вигляду функції  $U(S, V)$ , прирівнюючи змішані похідні

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

отримуємо рівняння

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (1.3.4.)$$

яке пов'язує дві властивості системи – зміну температури при її адіабатичному розширенні і зміну тиску при ізохоричному наданні теплоти системі. Встановлення таких зв'язків складає зміст методу термодинамічних потенціалів.

Попереднє рівняння можна записати у вигляді

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

звідки, якщо

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \neq 0,$$

отримуємо рівність одиниці якобіану перетворення при переході від  $(p, V)$  до  $(T, S)$  – змінних:

$$\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1.$$

Якщо в будь – якому стані похідна  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$  перетворюється в нуль, якобіан перетворення  $\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,S)}=1$  в цьому стані не визначений, але може бути до визначений граничним значенням, рівним також одиниці.

Таким чином, внутрішня енергія  $U$  в змінних  $S$  і  $V$  є характеристичною функцією, оскільки в цьому випадку інші змінні ( $T$  і  $p$ ) визначаються диференціюванням  $U$  по  $S$  і  $V$ . Інакше кажучи, похідні від  $U(S,V)$  за характеристичними змінними визначають всі термодинамічні властивості системи: перші похідні – термічні властивості, а другі похідні – калоричні.

Внутрішню енергію  $U$  в змінних  $(S,V)$  називаються також термодинамічним потенціалом, оскільки значення тиску

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

можна подати також через неї, як сила через потенціальну енергію  $V$  в механіці.

Слід відмітити, що функція  $U = U(S,V)$  в якості термодинамічного потенціалу з практичної точки зору не є зручною тому, що одна з її незалежних змінних – ентропія  $S$  – безпосередньо, подібно величинам  $V, p, T$ , не може бути виміряною.

2. Якщо незалежними змінними є не  $S$  і  $V$ , а які-небудь інші величини простої системи, то енергія  $U$  для цих інших змінних не є характеристичною функцією або потенціалом. Але виходить, що при деяких інших незалежних змінних також можна замість двох рівнянь  $p = p(V,T)$  і  $U = U(V,T)$  обрати одну функцію від цих змінних, яка при цьому буде характеристичною функцією, як  $U$  але в змінних  $S$  і  $V$ .

Дійсно, якщо незалежними змінними простої системи є  $T$  і  $V$ , то перетворюючи рівняння основного закону термодинаміки таким чином, щоб до його складу входили диференціали  $dT$  і  $dV$  (віднімаючи з обох частин основного рівняння термодинаміки диференціал  $d(TS)$  отримуємо

$$-SdT = d(U - TS) + pdV.$$

Позначимо  $U - TS = F$ , знаходимо

$$dF = -SdT - pdV, \tag{1.3.5}$$

звідки

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{1.3.6}$$

Ці рівняння являють собою термічні рівняння стану.

Другі похідні від функції  $F$  дозволяють визначити калоричні величини – теплоємність  $C_V$  і коефіцієнт стискання  $\beta$  (або ізотермічний модуль пружності  $K_T = \frac{1}{\beta}$ ):

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V, \quad (1.3.7.)$$

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V_0 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}, \quad (1.3.8.)$$

а також отримати рівняння

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.3.9.)$$

що встановлює між двома властивостями системи – зміною ентропії при її ізотермічному розширенні і зміною об'єму при ізохорному нагріванні. Це рівняння можна отримати навіть не знаючи явного вигляду функції  $F(V, T)$ .

Таким чином, функція  $F$  в змінних  $T$  і  $V$  є характеристичною функцією або термодинамічним потенціалом. Ця функцію  $F = U - TS$  називають *енергією Гельмгольца (вільною енергією)*. Із співвідношення

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

впливає, що при ізотермічних процесах робота здійснюється системою не за рахунок зменшення внутрішньої енергії  $U$  (як при адіабатичних процесах), а за рахунок зменшення функції  $F$ . Насправді з вище сказаного, впливає, що коли  $T = \text{const}$  знаходимо, що

$$pdV = -dF.$$

Таким чином, при ізотермічних процесах вільна енергія  $F = U - TS$  грає таку саму роль, що і внутрішня енергія при адіабатичних процесах. Величину  $TS$  називають *зв'язаною енергією* (в той час як в механіці енергія складається з кінетичної та потенціальної, в термодинаміці внутрішню енергію розділяють на вільну і зв'язану).

3. Якщо за незалежні змінні обрати  $T$  і  $p$ , характеристичною функцією буде функція  $\Phi(T, p)$  за допомогою перетворень Лежандра до змінних  $T$  і  $p$ , додавши до обох частин рівняння (1.3.5) диференціал  $d(pV)$ , отримаємо

$$d(F + pV) = -SdT + Vdp$$

або

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (1.3.10.)$$

де

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

З рівняння (1.3.10) отримаємо:

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p, V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (1.3.11.)$$

Друге з рівнянь (1.3.11) дозволяє відшукати термічне рівняння стану. Таким чином, функція  $\Phi(T, p) = U - TS + pV$  є характеристичною функцією змінних  $T$  і  $p$  її називають *енергією Гіббса* (термодинамічний потенціал Гіббса).

Другі похідні від  $\Phi(T, p)$  дають теплоємність

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p, \quad (1.3.12.)$$

коефіцієнт стиску

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T \quad (1.3.13.)$$

і рівняння

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (1.3.14.)$$

що зв'язує дві відповідні властивості системи, які можна отримати навіть не знаючи явного вигляду функції  $\Phi(T, p)$ . Зменшення енергії Гельмгольца при ізотермічних процесах дорівнює роботі системи, зменшення енергії Гіббса при ізотермічних процесах дорівнює роботі при адіабатичних процесах розширення системи, що складається, наприклад у випадку газу в закритому циліндрі, з газу і важкого поршня (рис. 1.13).

Енергія такої системи дорівнює внутрішній енергії  $U$  газу і потенціальній енергії  $psh = pV$  поршня з вантажем:  $E = U + pV$ , звідки маємо

$$dE = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp.$$

При адіабатних процесах зменшення енергії системи дорівнює її роботі, тому

$$-(dE)_S = -Vdp,$$

і відповідно робота розширеної системи рівна

$$\delta W_{розши} = -Vdp.$$

З рівняння  $d\Phi = -SdT + Vdp$  випливає, що при ізотермічних процесах

$$-(d\Phi)_T = -Vdp,$$

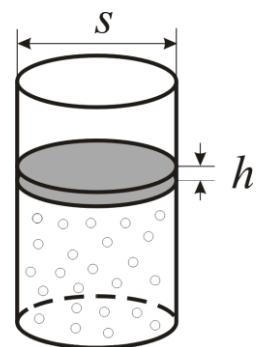


Рис. 1.13

звідки отримуємо

$$\delta W_{розш} = -(d\Phi)_T.$$

Якщо на систему окрім механічних сил діють і інші, не механічні сили (електричні, магнітні і т.д.), тоді можна встановити і інший фізичний зміст зміни енергії Гіббса  $\Phi$ . Нехай на систему окрім сили тиску діють ще немеханічні, тоді

$$TdS = dU + pdV + \delta W_{нм}.$$

За допомогою перетворень Лежандра переходимо від диференціалу  $dS$  і  $dV$  до диференціалу незалежних змінних  $T$  і  $p$ . тоді

$$-SdT + Vdp = d(U - TS + pV) + \delta W_{нм}$$

і

$$d\Phi = -SdT + Vdp - \delta W_{нм},$$

звідки випливає, що при ізотермічно-ізобарних процесах у складних системах зменшення термодинамічного потенціалу дорівнює роботі системи проти діючих на неї не механічних сил:

$$-(d\Phi)_{p,T} = \delta W_{нм}. \quad (1.3.15.)$$

Важливе значення енергії  $\Phi$  Гіббса для термодинаміки випливає з того, що в стані рівноваги складної системи характеристичні змінні  $T$  і  $p$  однакові у всіх частинах системи і тому є найбільш зручними.

4. Якщо незалежними змінними простої системи є  $S$  і  $p$ , тоді характеристичною функцією

$$H(S, p) = U + pV. \quad (1.3.16.)$$

Дійсно, якщо в основному рівнянні термодинаміки перейти від диференціалів  $dS$  і  $dV$  до диференціалів змінних  $S$  і  $p$ , додавши до обох частин основного рівняння термодинаміки диференціал  $d(pV)$ , тоді

$$TdS + Vdp = d(U + pV)$$

або

$$dH = TdS + Vdp. \quad (1.3.17.)$$

Функцію  $H(S, p) = U + pV$  називають *ентальпією* і вона теж є термодинамічним потенціалом при незалежних змінних  $S$  і  $p$ , оскільки похідні від  $H(S, p)$  по  $S$  і  $p$  дають буде

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad (1.3.18.)$$

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

$$C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p}, \quad (1.3.19.)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S} = -\frac{V}{K_S},$$

$$K_S = -\frac{V}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S}. \quad (1.3.20.)$$

З формули (1.3.17), навіть не знаючи явного вигляду функції  $H(S, p)$ , знаходимо рівняння

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (1.3.21.)$$

яке пов'язує дві властивості системи. Вище розглянуті рівняння являють собою рівняння адіабати, тобто якщо, ентальпія як потенціал відома то ці рівняння дозволяють простим диференціюванням  $H$  по  $p$  відшукати рівняння адіабати системи.

Фізичний зміст ентальпії складається насамперед з того, що при ізобарних процесах зміна ентальпії дорівнює поглинутій кількості теплоти:

$$(dH)_p = (TdS)_p = (\delta Q)_p = C_p dT$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \quad (1.3.22.)$$

Тому функцію  $H$  також досить часто називають тепловою функцією. Окрім того, оскільки ентальпія дорівнює енергії розширення системи, а при адіабатних процесах зменшення енергії дорівнює роботі, то очевидно, що у таких процесах зменшення ентальпії дорівнює роботі розширення системи:

$$-(dH)_S = \delta W_{розш}.$$

І нарешті, якщо на систему діють також і інші немеханічні сили, то

$$TdS = dU + pdV + \delta W_{нм},$$

$$TdS = d(U + pV) - Vdp + \delta W_{нм},$$

$$dH = TdS + Vdp - \delta W_{нм},$$

звідки випливає, що при адіабатно-ізобарних процесах в складній системі зменшення ентальпії дорівнює роботі системи проти немеханічних сил:



$$-(\delta H)_{S,p} = \delta W_{\text{нм}}.$$

Різні термодинамічні потенціали пов'язані між собою так, щоб якщо відомі одні з них то можливо знайти і інші. При цьому внутрішня енергія  $U$  пов'язана з енергією Гельмгольца  $F$  таким ж диференціальними рівнянням як ентальпія  $H$  з енергією Гіббса  $\Phi$ . Дійсно

$$F(T, V) = U - TS$$

$$\Phi(T, p) = H - TS,$$

врахувавши, що

$$F(T, V) = U - TS, S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$$

$$\Phi(T, p) = H - TS, S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p$$

ми отримаємо рівняння Гіббса-Гельмгольца для енергії Гельмгольца:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (1.3.23.)$$

для енергії Гіббса:

$$H = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p. \quad (1.3.24.)$$

В загальному випадку для простої системи, коли її стан визначається температурою і зовнішнім параметром  $a$ , тоді рівняння Гіббса-Гельмгольца для енергії Гельмгольца має вигляд:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_a. \quad (1.3.25.)$$

Розв'язавши ці диференціальні рівняння можна отримати  $\Phi$  і  $F$  в інтегральному вигляді.

Для запам'ятовування можна використати мнемонічне правило Радускевича, (рис.1.14) для того, щоб визначити від яких макроскопічних параметрів залежить термодинамічний потенціал:  $U = U(S, V)$ ;  $F = F(V, T)$ ;  $\Phi = \Phi(T, p)$ ;  $H = H(S, p)$ ; як зв'язані між собою похідні від цих потенціалів за відповідними параметрами – такі зв'язки мають назву рівнянь Максвелла:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p; \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S; \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V;$$

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

А також зв'язок термодинамічних потенціалів між собою (потрібно звернути увагу на напрямок стрілок всередині квадрату, щоб зорієнтуватись з приводу знаку «+» або «-» біля похідних або доданків для переходу від однієї термодинамічної функції до іншої):

$$U = F + TS; \quad \Phi = F + pV;$$

$$H = \Phi + TS; \quad H = U + pV.$$

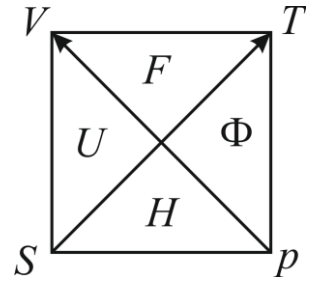


Рис. 1.14

### 3. Система із змінним числом частинок. Хімічний потенціал

До цього часу ми розглядали систему з постійним числом частинок (незмінною масою). Але в багатьох випадках в процесах маса системи чи кількість частинок в ній змінюється.

У цьому випадку внутрішня енергія системи буде змінюватись внаслідок обміну речовиною (частинками) з оточуючими тілами. Тому потрібно ввести ще один параметр системи – число частинок  $N$  (масу  $m$ ).

Тому перший закон термодинаміки також може бути записаним як:

$$\delta Q = dU + \delta A - \mu dN \quad (1.3.26.)$$

(для одного сорту частинок в системі).

Додатковий доданок  $\mu dN$  визначає приріст енергії у зв'язку зі зміною числа частинок в системі. Коефіцієнт  $\mu$  називають *хімічним потенціалом*.

Дійсно:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Коли  $S$  і  $V$  незмінні параметри, тоді

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}, \quad (1.3.27.)$$

тобто *хімічний потенціал* – це приріст внутрішньої енергії системи, що припадає на одну частинку коли параметри  $S = \text{const}, V = \text{const}$ .

Другий принцип термодинаміки в такому разі має той самий вигляд, що і для системи з постійним числом частинок.

Об'єднаний перший та другий принципи:

$$TdS \geq dU + \delta A - \mu dN. \quad (1.3.28.)$$

Для вільної енергії  $F = U - TS$ , матимемо

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

але

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow$$

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT \Rightarrow$$

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN,$$

коли  $T = \text{const}, V = \text{const}$ .

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}, \quad (1.3.29.)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p,V}. \quad (1.3.30.)$$

Всі термодинамічні потенціали адитивні, а тому, вони однорідні функції відносно всіх адитивних змінних. Нагадаємо, що однорідна відносно аргументів  $x, y, z, \dots$  функція визначається співвідношенням:  $f(\alpha x, \alpha y, \alpha z, \dots) = \alpha f(x, y, z, \dots)$ . Тому її можна записати у вигляді

$$f = x \varphi \left( \frac{y}{x}; \frac{z}{x}; \dots \right).$$

Тому для простої системи функції можна подати так:

$$U = N \varphi \left( \frac{S}{N}; \frac{V}{N} \right), \quad F = N \psi \left( T; \frac{V}{N} \right), \quad \Phi = N \phi(T; p).$$

Отже, коли незалежними змінними обрати  $p, T, N$ , тоді хімічний потенціал не залежить від числа частинок в системі і дорівнює питомому термодинамічному потенціалу Гіббса з розрахунку на одну частинку.

Дійсно

$$\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{p,T} = f(T, p). \quad (1.3.31.)$$

Тому при визначенні хімічного потенціалу часто використовують термодинамічний потенціал Гіббса.

*Запитання для самоперевірки:*

1. В чому суть методу циклів?
2. Отримайте рівняння Клапейрона-Клаузіуса для поведінки тиску насиченої пари.
3. В чому недоліки методу циклів?
4. Що називають термодинамічними потенціалами?
5. Перерахуйте основні властивості термодинамічних потенціалів.
6. Який термодинамічний потенціал залежить від змінних  $V$  і  $T$ ?
7. Від яких змінних залежить термодинамічний потенціал Гіббса?
8. Від яких змінних залежить Ентальпія?
9. Як отримати співвідношення Максвелла із термодинамічних потенціалів?
10. Як отримати співвідношення Максвелла із мнемонічного квадрату?
11. Запишіть Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Назвіть величини.

#### **1.4 Умови рівноваги та стійкості термодинамічних систем**

1. Загальні умови термодинамічної рівноваги та стійкості
  - 1.1. Ізольована система
  - 1.2. Система в термостаті при постійному об'ємі

- 1.3. Система в термостаті під постійним зовнішнім тиском
- 1.4. Система із змінним числом частинок в термостаті при постійних хімічному потенціалі та об'ємі
2. Умови рівноваги двохфазної однокомпонентної системи
3. Умови стійкості та рівноваги однорідної системи
4. Принцип Ле Шательє-Брауна
5. Завдання для самостійного розв'язку

### 1. Загальні умови термодинамічної рівноваги та стійкості

Теорія термодинамічної рівноваги була розвинена Гіббсом за зразком механічної статистики Лагранжа, тобто шляхом узагальнення і розповсюдження принципу віртуальних переміщень на термодинамічні системи.

З механіки відомо, що механічна система з ідеальними зв'язками перебуває в рівновазі, якщо сума робіт всіх сил, що задані, на будь-якому віртуальному переміщенні системи дорівнює нулю (*принцип віртуальних переміщень*). Записуючи аналітично цей принцип у вигляді рівняння, і розв'язуючи його спільно з рівняннями, що визначають віртуальні переміщення, можна відшукати умови рівноваги механічної системи в кожному конкретному випадку. Рівняння, яким задовольняють віртуальні переміщення, і рівняння принципу віртуальних переміщень записуються наступним чином.

Нехай стан механічної системи визначається координатами  $q_1, q_2, \dots, q_n$ , а накладені на систему зв'язки задаються умовами

$$f_s(q_1, \dots, q_n) = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, k \leq n).$$

Тоді переміщення  $\delta q_1, \dots, \delta q_n$ , що допускаються цими зв'язками і називають віртуальними і задовольняють рівнянням

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f_s}{\partial q_i} \delta q_i = 0. \quad (1.4.1.)$$

Якщо  $Q_i$  – узагальнена сила, спряжена координаті  $q_i$ , тоді принцип віртуальних переміщень має вигляд

$$\sum_{i=1}^n Q_i \delta q_i = 0. \quad (1.4.2.)$$

Розв'язуючи спільно рівняння (1.4.1) і (1.4.2) методом невизначених множників Лагранжа, можна визначити умови рівноваги даної механічної системи.

Застосуємо цей метод визначення умов рівноваги на термодинамічні системи.

Стан рівноваги термодинамічної системи визначається температурою  $T$  і зовнішніми параметрами  $a_1, \dots, a_n$ , що встановлюють відношення системи до зовнішніх тіл.

Якщо термодинамічна система перебуває в рівновазі всі її внутрішні параметри є функціями зовнішніх параметрів і температури, а тому, коли  $a_i$  і  $T$  задані, то вони їй не потрібні для визначення стану рівноважної системи. Якщо система виходить зі стану рівноваги, її внутрішні параметри вже не є функціями тільки зовнішніх параметрів і температури. Тому нерівноважний стан необхідно характеризувати додатковими незалежними параметрами. Це дозволяє розглядати нерівноважну систему як рівноважну, але з великою кількістю параметрів та відповідних їм узагальнених сил, що зумовлюють рівноважний стан системи, причому термодинамічні функції системи в нерівноважному стані вважатимемо рівними значенням цих функцій у рівноважному стані системи з урахуванням додаткових зрівноважуючих сил.

На основі припущень, розглядаючи відхилення системи зі стану рівноваги як результат віртуальних відхилень її внутрішніх параметрів від їх рівноважних значень, можна, користуючись основною термодинамічною нерівністю для необоротних процесів, отримати загальні умови рівноваги і стійкості для будь-якої термодинамічної системи. При цьому, оскільки стан термодинамічних систем визначається не тільки механічними параметрами, але й термодинамічними (температурою, ентропією та ін.), отже, замість однієї загальної умови рівноваги для механічних систем (1.4.2), у випадку термодинамічних систем їх буде декілька, залежно від відношення системи до зовнішніх тіл (адіабатична система, ізотермічна система і ін.).

Шукаючи у кожному такому випадку загальні умови рівноваги системи, сумісної з рівняннями для віртуальних внутрішніх параметрів, можна з'ясувати умови рівноваги термодинамічних систем.

Рівняння для віртуальних змін внутрішніх параметрів шукають аналогічно до (1.4.1). Нехай, система володіє  $m$  внутрішніми параметрами  $b_1, b_2, \dots, b_n$ , які у стані рівноваги набувають значень  $b_1^0, b_2^0, \dots, b_m^0$ . Ці параметри зв'язані деякими умовами

$$f_s(b_1, \dots, b_n) = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, k \leq m).$$

Зміни внутрішніх параметрів, що допускаються цими зв'язками (віртуальні зміни), задовольняють рівнянням

$$\sum_{i=1}^m \frac{\partial f_s}{\partial b_i} \delta b_i = 0.$$

Встановимо загальні умови рівноваги та стійкості термодинамічної системи.

### 1.1. Ізольована система

$$(U = \text{const}, V = \text{const}, N = \text{const})$$

Основна термодинамічна нерівність для необоротних процесів має вигляд:

$$TdS > dU + pdV \quad (1.4.3.)$$

і визначає, що  $dS > 0$ , тобто ентропія ізольованої системи під час необоротних процесів зростає, тому що  $U, V = \text{const}$  і  $dU = 0$  та  $dV = 0$ . Коли ці процеси припиняться і наступить стійка рівновага, ентропія системи, буде максимальною.

Таким чином, загальною умовою стійкої рівноваги ізольованої системи є максимальність її ентропії. Позначаючи ентропію системи в нерівноважному стані  $S$ , а в рівноважному  $S_0$ , їх різницю як  $\Delta S = S - S^0$ , можна записати загальну умову стійкої рівноваги ізольованої системи, як умову максимуму ентропії, у наступному вигляді

$$\Delta S < 0 \text{ або } \delta S = 0, \delta^2 S < 0. \quad (1.4.4.)$$

Це означає, що перша варіація ентропії дорівнює нулю, а друга менша за нуль. Рівність нулю першої варіації є лише необхідною умовою екстремуму і не забезпечує максимальності ентропії. Достатньою умовою максимуму ентропії є від'ємне значення її другої варіації, яке й забезпечує стійкість рівноваги. Якщо ж  $\delta S = 0$ , а друга варіація ентропії є додатньою (мінімум ентропії), тоді відповідний стан системи буде рівноважним, але абсолютно нестійким, оскільки завдяки флуктуаціям в системі розпочнуться необоротні процеси, які й приведуть її до рівноважного стану з максимумом ентропії. Оскільки далі ентропія збільшуватися не зможе, то ця рівновага буде стійкою. Таким чином, рівність  $\delta S = 0$  визначає загальну умову рівноваги, а нерівність  $\delta^2 S < 0$  – загальну умову стійкості рівноваги ізольованих термодинамічних систем. Ці умови є достатніми, оскільки якби система, маючи максимальну ентропію, не знаходилася в стійкій рівновазі, тоді при наближенні до цього стану її ентропія почала б зростати, що суперечить припущенню про її максимальність. Довести необхідність максимального значення ентропії у стійкому рівноважному стані ізольованої системи, виходячи з основної нерівності (1.4.3) не можна, оскільки з нього не випливає, що рівновага неможлива за умови не максимального значення ентропії системи. Проте, зважаючи на молекулярну природу термодинамічних систем, і наявність обумовлених нею флуктуацій внутрішніх параметрів, ми пересвідчилися, що стан рівноваги термодинамічної системи неможливий, якщо її ентропія не є максимальною, оскільки завдяки флуктуаціям в системі виникають необоротні процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.

Таким чином, наявність флуктуацій в системах приводить до необхідності максимальності ентропії у рівноважному стані системи, отже, коли ця умова не виконується, система не перебуватиме в стійкій рівновазі. Тому загальна умова (1.4.4) є необхідною і достатньою умовою стійкості, а загальна умова  $\delta^2 S < 0$  є лише достатньою умовою стійкості ізольованих термодинамічних систем.

## **1.2. Система в термостаті при постійному об'ємі**

$$(T = \text{const}, V = \text{const}, N = \text{const})$$

Основну термодинамічну нерівність для необоротних процесів (1.4.3), записану у незалежних змінних  $T$  і  $V$ , можна отримати, якщо врахувати зв'язок між вільною та внутрішньою енергіями  $F$  і  $U$

$$F = U - TS.$$

Відшукаємо повний диференціал від цієї рівності

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Врахуємо основну термодинамічну нерівність для необоротних процесів

$$TdS > dU + pdV,$$

та виконаємо в ній заміну  $dU$ :

$$TdS > dF + TdS + SdT + pdV,$$

отже, шукана нерівність має вигляд:

$$dF < -SdT - pdV.$$

Для системи в термостаті, якщо вона не виконує зовнішньої роботи  $T = \text{const}, V = \text{const}$ , маємо  $dT = 0, dV = 0$ , отже, отримуємо

$$dF < 0,$$

тобто в ізотермічній системі з постійним об'ємом вільна енергія (енергія Гельмгольца) при необоротних процесах зменшується і має мінімум у стійкому стані рівноваги системи. Цю загальну умову стійкої рівноваги ізотермічної системи, що не виконує зовнішньої роботи, можна записати у вигляді

$$\Delta F > 0 \text{ або } \delta F = 0, \delta^2 F > 0,$$

причому рівність  $\Delta F = 0$  є загальною умовою рівноваги, а нерівність  $\delta^2 F > 0$  – достатньою умовою стійкості системи в термостаті при постійному об'ємі.

## **1.3. Система в термостаті з постійним зовнішнім тиском**

$$(T = \text{const}, p = \text{const}, N = \text{const})$$

У цьому випадку основну термодинамічну нерівність для необоротних процесів (1.4.3) потрібно записати у змінних  $T$  і  $p$ . Якщо врахувати зв'язок між вільною енергією  $F$  та термодинамічним потенціалом Гіббса  $\Phi$

$$\Phi = F + pV .$$

Відшукаємо повний диференціал від цієї рівності

$$d\Phi = dF + pdV + Vdp .$$

Вільна енергія з внутрішньою пов'язані як

$$F = U - TS .$$

Повний диференціал від цієї рівності

$$dF = dU - TdS - SdT .$$

Врахуємо основну термодинамічну нерівність для необоротних процесів

$$TdS > dU + pdV ,$$

та виконаємо в ній заміну спочатку  $dU$  , а потім  $dF$  :

$$TdS > dF + TdS + SdT + pdV ,$$

$$TdS > d\Phi - pdV - Vdp + TdS + SdT + pdV ,$$

отже, шукана нерівність має вигляд:

$$d\Phi < -SdT + Vdp .$$

Для системи, зануреною у середовище з постійною температурою і тиском, отримуємо  $d\Phi > 0$ . Отже, в такій системі при необоротних процесах термодинамічна енергія Гіббса зменшується і має мінімум у рівноважному стані. Тому загальну умову рівноваги та стійкості системи в термостаті з постійним зовнішнім тиском (мінімум енергії Гіббса) можна записати у вигляді

$$\Delta\Phi > 0 \text{ або } \delta\Phi = 0, \delta^2\Phi > 0,$$

причому рівність  $\delta\Phi = 0$  є загальною умовою рівноваги, а нерівність  $\delta^2\Phi > 0$  – достатньою умовою стійкості такої системи.

Аналогічно можна показати, що при постійній ентропії й тиску стійкий рівноважний стан в системі досягатиметься за умови мінімуму її ентальпії:

$$\Delta H > 0 \text{ або } \delta H = 0, \delta^2 H > 0,$$

а в системі з постійною ентропією і об'ємом стійкий рівноважний стан досягатиметься за умови мінімуму її внутрішньої енергії:

$$\Delta U > 0 \text{ або } \delta U = 0, \delta^2 U > 0.$$

#### 1.4. Система із змінним числом частинок в термостаті при постійних хімічному потенціалі та об'ємі

$$(T = \text{const}, V = \text{const}, \mu_i = \text{const})$$

Основна термодинамічна нерівність для систем із змінним числом частинок з незалежними змінними  $V, T$  і  $\mu_i$  для необоротних процесів має вигляд:

$$d\Omega < -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i , \quad (1.4.5.)$$



де  $\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i$  – великий термодинамічний потенціал Гіббса.

З нерівності (1.4.5) видно, що при необоротних процесах в системі із змінним числом частинок, що перебуває у термостаті при постійних  $V$  і  $\mu_i$ , термодинамічний потенціал  $\Omega$  зменшується ( $d\Omega < 0$ ) і має у стійкому рівноважному стані мінімум. Загальні умови рівноваги та стійкості такої системи запишуться у вигляді:

$$\Delta\Omega > 0 \text{ або } \delta\Omega = 0, \delta^2\Omega > 0$$

Таким чином, загальні умови стійкої рівноваги термодинамічних систем у різних випадках визначаються екстремальними значеннями відповідних термодинамічних потенціалів. Ці умови є не тільки достатніми, але й необхідними, якщо забезпечені всі інші умови для встановлення рівноваги (оскільки знайдені нами умови не є єдиними для можливості протікання термодинамічних процесів).

Термодинамічні потенціали можуть мати декілька екстремумів (наприклад, ентропія має декілька максимумів). Стани, що відповідають найбільшому (ентропія) або найменшому (енергія Гельмгольца і ін.) з них, називають стабільними (абсолютно стійкими станами рівноваги), інші — метастабільними (напівстійкими). За наявності великих флуктуації система може перейти з метастабільного стану до стабільного.

## **2. Умови рівноваги двофазної однокомпонентної системи**

Як приклад з'ясування конкретних умов рівноваги, враховуючи встановлені вище загальні умови рівноваги, розглянемо ізольовану двофазну систему однієї і тієї ж речовини (наприклад, вода і її насичена пара).

Якщо  $S'$  і  $S''$  – ентропії відповідно першої і другої фаз, то ентропія всієї системи

$$S = S' + S'',$$

її загальна умова рівноваги

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' = 0. \quad (1.4.6)$$

Кожна з фаз є однокомпонентною системою із змінним числом частинок, основними рівняннями термодинаміки для них відповідно будуть

$$T'\delta S' = \delta U' + p'\delta V' - \mu'\delta N',$$

$$T''\delta S'' = \delta U'' + p''\delta V'' - \mu''\delta N''$$

Визначаючи  $\delta S'$  і  $\delta S''$ , та підставляючи їх в співвідношення (1.4.6), отримуємо загальну умову рівноваги у наступному вигляді

$$\frac{\delta U' + p'\delta V' - \mu'\delta N'}{T'} + \frac{\delta U'' + p''\delta V'' - \mu''\delta N''}{T''} = 0. \quad (1.4.7.)$$

Оскільки система ізольована, то її екстенсивні параметри підпорядковані наступним рівнянням зв'язків:

$$\begin{aligned}U' + U'' &= U = \text{const} \text{ (внутрішня енергія системи),} \\V' + V'' &= V = \text{const} \text{ (об'єм всієї системи),} \\N' + N'' &= N = \text{const} \text{ (загальне число частинок).}\end{aligned}\tag{1.4.8.}$$

За незалежні параметри системи оберемо  $U', V', N'$ , а в якості залежних змінних –  $U'', V'', N''$ . Згідно рівнянь зв'язків (1.4.8), віртуальні зміни параметрів системи також зв'язані рівняннями

$$\delta U'' = -\delta U', \quad \delta V'' = -\delta V', \quad \delta N'' = -\delta N'.\tag{1.4.9.}$$

Розв'яжемо спільно рівняння загальної умови рівноваги (1.4.7) з рівняннями для віртуальних змін екстенсивних параметрів системи (1.4.9). Підставляючи рівняння (1.4.9) в (1.4.7), знаходимо

$$\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\delta U' + \left(\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''}\right)\delta V' - \left(\frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''}\right)\delta N' = 0,$$

звідки унаслідок незалежності варіацій  $\delta U', \delta V', \delta N'$  остаточно отримуємо наступні часткові умови фазової рівноваги однокомпонентної системи:

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu'',\tag{1.4.10.}$$

тобто рівність всіх термодинамічних сил в обох фазах (рівність температур фаз (умова термічної рівноваги), рівність тиску у фазах (умова механічної рівноваги) і рівність хімічних потенціалів речовини у фазах (умова хімічної рівноваги).

Ці три умови можна записати у вигляді однієї – рівності хімічних потенціалів речовини у фазах за умови однакових температури й тиску:

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p).\tag{1.4.11.}$$

Умова фазової рівноваги (6.11) показує, що при рівновазі двох фаз однієї і тієї ж речовини тиск є функцією температури, тобто параметри  $T$  і  $p$  перестають бути незалежними.

Відмітимо, що отримані умови фазової рівноваги (1.4.10) або (1.4.11) справедливі тільки для однорідних фаз, тобто за відсутності поля зовнішніх сил. Якщо ж фази знаходяться в зовнішньому полі (наприклад, в полі сили тяжіння), тоді при рівновазі в обох фазах однакові лише температури, а тиск і хімічний потенціал в кожній фазі є функціями координат. Незалежно від координат величиною виявляється не хімічний потенціал, а хімічний потенціал плюс потенційна енергія частинки в полі.

### **3. Умови стійкості та рівноваги однорідної системи**

Розглянемо ізольовану систему, що знаходиться в термостаті з температурою  $T$  і постійним тиском  $p$ . Загальною умовою стійкості рівноваги такої системи є мінімум її енергії Гіббса  $\Phi = U - TS + pV$ . Це означає, що перебування системи в термостаті при фіксованих  $p$  і  $T$  зі

змінними (екстенсивними параметрами)  $V$  і  $S$  є стійким, якщо при невеликій спонтанній зміні цих координат її енергія Гіббса  $\Phi$  зростає:  $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi > 0$ , тобто

$$U_1 - U - T(S_1 - S) + p(V_1 - V) > 0, \quad (1.4.12.)$$

де  $U$  – внутрішня енергія початкового рівноважного стану системи при фіксованих  $p, T$  та з координатами  $V, S$ ;  $U_1$  – внутрішня енергія нерівноважного стану, що дорівнює її рівноважному значенню при координатах  $V_1, S_1$  та інших параметрах  $p_1, T_1$ , що обумовлюють наявність сил, які утримують систему в рівновазі у вказаних координатах.

Аналогічно, рівноважний стан системи з координатами  $V_1, S_1$  при постійних  $p_1$  та  $T_1$  буде стійким, якщо при невеликій спонтанній зміні цих координат виконується, подібно до нерівності (6.12), умова

$$U - U_1 - T_1(S - S_1) + p_1(V - V_1) > 0 \quad (1.4.13.)$$

Склавши нерівності (1.4.12) і (1.4.13), отримаємо наступне співвідношення між різницями різних параметрів двох близьких стійких станів однорідної системи:

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0 \quad (1.4.14.)$$

або

$$\left| \frac{\Delta T \Delta S}{\Delta V \Delta S} \right| > 0, \quad (1.4.15.)$$

де  $\Delta T = T_1 - T$ ,  $\Delta S = S_1 - S$ ,  $\Delta p = p_1 - p$ ,  $\Delta V = V_1 - V$ .

Вираз в лівій частині нерівності (1.4.15) є критерієм стійкості системи, назвемо його матрицею стійкості. Нерівність (1.4.14) для визначника цієї матриці дозволяє отримати конкретні умови стійкості однофазної системи в різних умовах. Розділимо нерівність (1.4.14) спочатку на квадрат зміни координати  $\Delta V^2$  при постійному значенні термодинамічної сили  $T$ , спряженій координаті  $S$ , а потім на квадрат різниці координати  $\Delta S^2$  при постійній термодинамічній силі  $p$ , спряженій першій координаті  $V$ . Тоді

$$\left( \frac{\Delta p}{\Delta V} \right)_V < 0, \quad \left( \frac{\Delta T}{\Delta S} \right)_p > 0.$$

Це означає, що в стійкому рівноважному стані однорідної системи за будь-яких невеликих змін кожної з її координат при незмінності термодинамічних сил, спряжених іншим координатам, виконуються, як достатні умови стійкості, термодинамічні нерівності

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p} > 0. \quad (1.4.16.)$$

Отже,  $C_p > 0$  в стані стійкої рівноваги. У загальному випадку, коли координатою фази є параметр  $a$ , а спряженою йому узагальненою силою – величина  $A$ , умови стійкості набувають вигляду

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T < 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A = \frac{T}{C_A} > 0$$

Розділимо тепер нерівність (1.4.14) спочатку на квадрат зміни першої координати  $\Delta V^2$  при постійному значенні координати  $S$ , а потім на квадрат зміни координати  $\Delta S^2$  при незмінності  $V$ . Тоді

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_S < 0, \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_V > 0.$$

Отже, в стані стійкої рівноваги однорідної системи для будь-яких невеликих змін кожної її координати при незмінності інших координат виконуються нерівності

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0. \quad (1.4.17.)$$

Як наслідок,  $C_V > 0$  в стані стійкої рівноваги.

Таким чином, однорідна система знаходиться в стані стійкої рівноваги, якщо її матриця стійкості (1.4.15) додатня (ця умова є необхідною і достатньою) або ж якщо виконуються умови стійкості (1.4.16) і (1.4.17) (ці умови є достатніми, але не необхідними, оскільки можливий стійкий стан і у разі не виконання цих умов).

Якщо розділити нерівність (1.4.14) на добуток змін координат  $\Delta S \Delta V$  за умови незмінності всіх узагальнених сил, окрім якої-небудь однієї з них, тоді внаслідок невизначеності знаку цього добутку отримаємо, що у стані стійкої рівноваги однорідної системи, кожна з похідних  $(\partial T / \partial V)_p$ ,  $(\partial p / \partial S)_T$  або додатня, або від'ємна, тобто мають місце нерівності

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \neq 0, \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \neq 0.$$

Умова  $C_V > 0$  (так само як і  $C_p > 0$ ) в стані стійкої рівноваги виконується, якщо термодинамічна температура  $T$  додатня. Але, з іншого боку, умова  $C_V > 0$  означає те, яка ж саме температура буде більшою, а яка – меншою.

Таким чином, застосовуючи відповідно до цього означення поняття «більша або менша температура»  $C_V > 0$ , ми обираємо додатню температуру  $T$ . Такий вибір знаку  $T$  пояснює, чому згідно другого початку термодинаміки, при тепловому контакті двох тіл, теплота самовільно переходить від тіла з більшою температурою до тіла з меншою температурою. Це дозволяє легко зрозуміти фізичний зміст умов стійкості

(1.4.16) або (1.4.17). Дійсно, припустимо, що коли  $T > 0$  К умова  $C_V > 0$  не виконувалася б і замість нього було б, що  $C_p < 0$ . Тоді флуктуації, що викликатимуть теплообмін між системою і термостатом, зумовили б підвищення температура цієї системи, що привело б, у свою чергу, до подальшої передачі тепла (оскільки  $T > 0$  К) і система, не змогла б бути в стійкій рівновазі. Аналогічно, якщо замість  $(\partial p / \partial V)_T < 0$  буде  $(\partial p / \partial V)_T > 0$ , то це означає, що навіть при невеликому флуктуаційному зменшенні об'єму, тиск в системі зменшиться. Це викликало б подальше стиснення об'єму і т. ін. Отже, така система була б нерівноважною.

Умови (1.4.16), (1.4.17) забезпечують стійкість рівноваги по відношенню до невеликих флуктуацій. Коли ж флуктуації значні починають проявляти себе невраховані особливості поверхонь флуктуаційних зародків, ці умови виявляються недостатніми. Наприклад, в станах переохолодженої пари або перегрітої рідини умови (1.4.16) виконуються, хоча ці стани можна вважати стійкими лише за умов утворення під час флуктуації густини невеликих зародків нової фази, а при флуктуаціях з утворенням великих зародків, однорідні системи розпадаються на дві фази. Це обумовлено особливим значенням поверхневої енергії зародків (яку ми не враховували): коли краплі малі їх утворення приводить до збільшення вільної енергії  $F$  системи, тому ці краплі зникають; при великих зародках їх утворення може привести до зменшення  $F$ , що веде до розділення системи на дві фази, вказуючи тим самим на метастабільність однорідної системи.

Розглянемо, враховуючи отримані умови стійкості однорідної системи, газ Ван-дер-Ваальса. Ізотерма цього газу при температурі нижче критичною зображена на рисунку 1.15. Частина кривої  $AB$  відповідає газу, частина  $FG$  – рідині. У цих станах  $(\partial p / \partial V)_T < 0$ , що свідчить про їх стійкість. Стани, розташовані на ділянці  $CE$ , нестійкі, оскільки для них  $(\partial p / \partial V)_T > 0$ . Точка  $C$  є граничною для стійкості окремо взятої газоподібної фази щодо її неперервних змін (не пов'язаних з утворенням нової фази). З точки  $B$ , як правило, газ починає конденсуватися, а двофазний стан визначається прямолінійною ділянкою  $BF$ . Ділянки  $BC$  і  $EF$  відповідають метастабільним станам пари і рідини.

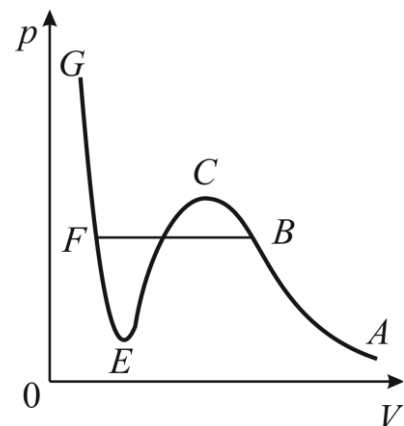


Рис. 1.15

#### 4. Принцип Ле Шательє-Брауна

Загальні умови стійкості та рівноваги термодинамічних систем призводять до того, що зовнішня дія, вплив якої здатний вивести систему із стану рівноваги, викликає в цій системі такі процеси, які послабляють цю дію. Це положення було встановлене Ле Шательє в 1884 р. і обґрунтовано Брауном в 1887 р. і названо принципом Ле Шательє-Брауна.

Принцип Ле Шательє-Брауна був отриманий чисто інтуїтивно, як наслідок пошуку термодинамічного аналога правила Ленца закону електромагнітної індукції Фарадея: індукційний електричний струм має такий напрям, при якому послаблюється зовнішня причина що його викликала.

Значення принципу Ле Шательє-Брауна полягає в тому, що він дозволяє передбачити напрямок, в якому під впливом зовнішньої дії зміниться термодинамічний процес, що протікає в довільній термодинамічній системі.

Розглянемо цей принцип для систем, в яких зберігаються хімічний склад і маса (у процесах зі зміною мас компонентів і фаз системи принцип Ле Шательє-Брауна також має місце, але обґрунтовується інакше).

Нехай досліджується система, стан якої визначається змінними  $x_1$  і  $x_2$ , а  $X_1$  і  $X_2$  – діючі на неї узагальнені сили. Диференціал деякої функції  $Y$  стану системи дорівнює

$$dY(x_1, x_2) = X_1 dx_1 + X_2 dx_2.$$

Тоді

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} \quad \text{і} \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2}, \quad (1.4.18.)$$

оскільки  $d(Y - X_1 x_1 - X_2 x_2) = -x_1 dX_1 - x_2 dX_2$ . Виконаємо перетворення похідної  $(\partial x_1 / \partial X_1)_{x_2}$  через похідні  $(\partial x_1 / \partial X_1)_{X_2}$ ,  $(\partial x_1 / \partial X_2)_{X_1}$  та  $(\partial x_2 / \partial X_2)_{X_1}$ .

Використовуючи властивості якобіанів, отримуємо

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2) \partial(X_1, X_2)}{\partial(X_1, X_2) \partial(X_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)} \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_1}.$$

Але, згідно формули (6.18)

$$\frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)} = \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \\ \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} \\ \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} \end{vmatrix}} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} =$$

$$= \left( \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{X_2} \left( \frac{\partial x_2}{\partial X_2} \right)_{X_1} - \left( \frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{X_1}^2,$$

тому

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} = \left( \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{X_2} - \left( \frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{X_1}^2 \left( \frac{\partial X_2}{\partial x_2} \right)_{X_1}. \quad (1.4.19.)$$

Якщо завдяки умовам рівноваги

$$\left( \frac{\partial x_2}{\partial X_2} \right)_{X_1} > 0, \quad (1.4.20.)$$

тоді з рівності (1.4.19) отримуємо

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} < \left( \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{X_2}. \quad (1.4.21.)$$

Отримана нерівність аналітично відображає принцип Ле Шательє-Брауна. Якщо в системі, в якій підтримуються сталими параметри  $x_1$  і  $x_2$ , зовнішнім впливом  $X_1$  змінюватиметься параметр  $x_1$ , тоді це зумовлюватиме зміну  $x_2$  і  $X_2$ , а мірою впливу буде  $\partial x_1 / \partial X_1$ . Але при раптовій дії  $X_1$  процес, що відбувається, спочатку можна розглядати як би за сталої дії  $X_2$ . Отже, в цей час прикладена дія характеризуватиметься похідною  $(\partial x_1 / \partial X_1)_{X_2}$ . Коли ж знову система опиниться у рівноважному стані параметр  $x_2$  набуде, підтримуване зовнішнім середовищем, колишнє значення, та зміна  $x_1$  за рахунок зовнішнього впливу визначатиметься похідною  $(\partial x_1 / \partial X_1)_{x_2}$ . Принцип Ле Шательє-Брауна стверджує, що в новому рівноважному стані, в який переходить система, зміна параметра  $x_1$  за рахунок зовнішнього впливу послаблюється, тобто

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} < \left( \frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{X_2}$$

Можна привести ряд прикладів, в яких проявляється цей принцип.

1. Розглянемо систему в термостаті. Змінимо в деякий момент тиск на систему. Це зумовлюватиме зміну об'єму та температури. Мірою впливу буде похідна  $\partial V / \partial p$ . У перший момент, завдяки раптовості зміни тиску  $p$ , процес практично є адіабатним, тому зовнішня дія визначатиметься похідною  $(\partial V / \partial p)_s$ . Після встановлення в системі рівноважного стану і відновлення початкової температури, дія визначатиметься похідною  $(\partial V / \partial p)_T$ . За принципом Ле Шательє-Брауна в новому рівноважному стані зовнішній вплив послаблений і

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

Цей наслідок легко отримати безпосередньо, використовуючи в якості нерівності (1.4.20) умову стійкості  $C_p > 0$ . Дійсно, з  $-dF = pdV + SdT$  очевидно, що в даному випадку  $X_1 = p, x_1 = V, X_2 = S, x_2 = T$ , тому відповідно до умови  $C_p > 0$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0$$

отже, відповідно, згідно нерівності (1.4.21)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

2. Будемо збільшувати зовнішній тиск на тіло, зменшуючи його об'єм. При цьому виникне зміна температури і тіло прагнучим знову збільшити свій об'єм; тому ті тіла, які внаслідок нагрівання стискаються (наприклад, вода при температурі нижче 4°C), будуть від стиснення охолоджуватись.

3. Надамо суміші з льоду і води деяку кількість теплоти. Лід почне танути, завдяки чому не відбуватиметься збільшення його температури, яке інакше спостерігалось б.

4. Нехай є дві речовини в стані хімічної рівноваги. Якщо їм надати деяку кількість теплоти, то відбудеться хімічна реакція, що супроводжуватиметься охолодженням системи. Отже, з підвищенням температури будуть розпадатися речовини, що виникають внаслідок екзотермічної реакції, і, навпаки, будуть виникати ендотермічні з'єднання.

5. Для солі, що перебуває в насиченому розчині, підвищення температури викликає розчинення, якщо останнє пов'язане з охолодженням; в протилежному випадку відбувається утворення кристалів.

6. Під час руху провідника в магнітному полі виникає індукційний струм, на який магнітне поле діє з силою, що перешкоджає рухові провідника. Струм, що виникає в провіднику, завдяки наближенню до нього магніту відштовхує останній, і навпаки. З цього прикладу видно, що правило Ленца є окремим випадком принципу Ле Шательє-Брауна.

7. Якщо електричний струм проходить у місці контакту двох металів, температура спаю змінюється в такому напрямку, що утворений цим процесом термоелектричний струм прагнучим послабити силу струму, що протікає через спай (явище Пельтьє).

З цих прикладів видно, що принцип Ле Шательє-Брауна обумовлений стійкістю термодинамічного стану системи. Дійсно, якби будь-який



первинний процес посилювався б ще додатково завдяки викликаному ним вторинному процесу, то це привело б до повного розладу рівноваги в системі. Провідник, що рухається в магнітному полі і поштовх, який він отримав, продовжував би рухатися далі і при цьому прискорено; магніт, що злегка був виштовхнутий з котушки, продовжував би рухатися від неї.

Ле Шательє-Брауна застосовний не до всіх систем і не до всіх можливих зовнішніх впливів: для його виконання необхідним є наявність попередньої умови – деякої міри стійкості початкового стану системи. Принцип Ле Шательє-Брауна не застосовний до процесів, що переводять систему до більш стійкого стану, наприклад, до вибухів, до реакцій, обумовлених підігріванням, і ін.

### *Запитання для самоперевірки:*

1. Чим визначається стан рівноваги термодинамічної системи?
2. Що є загальною умовою стійкої рівноваги ізольованої термодинамічної системи?
3. Як записати умову стійкої рівноваги ізотермічної системи при сталому об'ємі?
4. Як записати умову стійкої рівноваги ізотермічної системи при сталому тиску?
5. Запишіть основну термодинамічну нерівність для системи зі змінним числом частинок. Назвіть величини.
6. Які загальні умови рівноваги та стійкості системи зі змінним числом частинок?
7. Яка загальна умова рівноваги двофазної системи?
8. Запишіть та прокоментуйте часткові умови рівноваги двофазної однокомпонентної системи.
9. Отримайте нерівності для стійкої рівноваги однорідної системи.
10. Проаналізуйте умови стійкої рівноваги однорідної системи для газу Ван-дер-Ваальса.
11. Що описує принцип Ле Шательє-Брауна? Який ви знаєте його аналог в електродинаміці?
12. Наведіть приклади застосування принципу Ле Шательє-Брауна. В яких випадках він незастосовний?

### **1.5 Фазові переходи і критичні явища**

1. Умови рівноваги двох фаз речовини та її стійкість.
2. Фазові переходи першого роду. Крива рівноваги фаз.
3. Рівняння Клайперона-Клаузіуса. Температурна залежність тиску насиченої пари.
4. Критична точка. Рівновага трьох фаз речовини, потрійна точка.
5. Поняття про фазові переходи другого роду.
6. Критичні явища.

## 1. Умови рівноваги двох фаз речовини та її стійкість

Під дією зовнішніх впливів на рівноважну гетерогенну систему речовина із однієї фази може переходити в іншу, наприклад з рідини у пару, з однієї кристалічної модифікації в іншу, із нормального провідника у надпровідник, із феромагнетика в парамагнетик і таке інше. Такі перетворення речовини із однієї фази в іншу за умови незмінного стану системи називають *фазовими переходами*.

Найбільшу практичну та теоретичну цікавість мають фазові перетворення в однокомпонентних гетерогенних системах.

Система може складатись із двох тіл, що різні за фізичними характеристиками і хімічним складом. З'ясуємо, чи можлива рівновага в такого роду системі? Важливим випадком є фазова рівновага. Що ж таке фаза?

*Фаза* – фізично однорідне тіло, що є частиною гетерогенної системи і відокремлене від інших частин поверхнею розділу (гомо...[грецьке *homos* – рівний, однаковий], гетеро... ...[грецьке *heteros* – інший, різnorідний]).

Наприклад, лід-вода, вода-насичена пара, розчин солі у воді-насичена пара.

Фаза не завжди співпадає з агрегатним станом речовини. Фаз може бути досить багато (для льоду існує шість кристалічних модифікацій, агрегатних станів – всього три, не враховуючи плазми).

Розглянемо двофазну систему, що ізольована від інших. Для якої

$$U = \text{const}, V = \text{const}, N = \text{const}.$$

Нехай, кожна з фаз перебуває в рівновазі, але в цілому у системі рівновага відсутня. Фази можуть взаємодіяти між собою внаслідок теплообміну, виконання роботи при переході частинок із однієї фази до іншої.

Нехай, у кожній із систем відбувається рівноважний процес; зміна параметрів визначатиметься з основної термодинамічної тотожності:

$$\begin{aligned} T_1 dS_1 &= dU_1 + p_1 dV_1 - \mu_1 dN_1, \\ T_2 dS_2 &= dU_2 + p_2 dV_2 - \mu_2 dN_2. \end{aligned}$$

Тоді

$$\begin{cases} dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{p_1 dV_1}{T_1} - \frac{\mu_1 dN_1}{T_1}, \\ dS_2 = \frac{dU_2}{T_2} + \frac{p_2 dV_2}{T_2} - \frac{\mu_2 dN_2}{T_2} \end{cases} \quad (1) \quad (1.5.1.)$$

Тому, що

$$U = U_1 + U_2; V = V_1 + V_2; N = N_1 + N_2,$$

а оскільки система ізольована, тоді

$$dU = 0; dV = 0; dN = 0,$$

отже

$$dU_1 = -dU_2; dV_1 = -dV_2; dN_1 = -dN_2.$$

Коли у системі наступить рівновага, тоді

$$dS = 0,$$

але

$$S = S_1 + S_2,$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \Rightarrow dS_2 = -dS_1.$$

Додавши рівняння системи (1.5.1) отримуємо

$$dS_1 + dS_2 = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) - dN_1 \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right).$$

Оскільки  $dU_1, dV_1, dN_1$  – незалежні змінні і їх прирости можуть бути довільними, тоді

$$T_1 = T_2; p_1 = p_2; \mu_1 = \mu_2$$

і є умови рівноваги двох фаз речовини досліджуваної ізольованої системи. Отже: рівність температур двох фаз такої системи говорить про те, що між фазами відсутній теплообмін; рівність тисків означає, що між системами наявна механічна рівновага; рівність хімічних потенціалів свідчить про те, що між фазами існує дифузійна рівновага. Підкреслимо, що рівновага є динамічною, рухомою.

Коли система складається з частинок одного сорту, тоді

$$\mu = \mu(T, p),$$

тому умова рівноваги має вигляд

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

Нехай,

$$T_1 = T_2; p_1 = p_2, \text{ але } \mu_1 \neq \mu_2.$$

В такому випадку системи обмінюються між собою частинками і в системі в цілому буде відбуватись необоротний процес, а ентропія зростатиме:

$$dS \geq 0.$$

Отже,

$$dS_1 + dS_2 \geq 0,$$

тоді

$$dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) - dN_1 \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \geq 0,$$

і коли  $T_1 = T_2; p_1 = p_2$ :

$$-\frac{dN_1}{T_1} (\mu_1 - \mu_2) \geq 0.$$

Нехай,  $\mu_2 > \mu_1$ , тоді  $dN_1 \geq 0$ .

Отже, кількість частинок в першій фазі зросте, а в іншій – зменшиться, причому частинки переходять в ту фазу, в якій хімічний потенціал менший.

Процес триватиме до того часу, доки їх хімічні потенціали не зрівноважаться. Отже стійкість рівноваги двохфазної системи, визначається умовою:

$$T_1 = T_2; p_1 = p_2; \mu_1 = \mu_2, \text{ хоча } \mu = \mu(T, p).$$

Умови стійкої рівноваги відбиваються й на основні характерні особливості відповідних термодинамічних функцій:

1) Ізольована система з фіксованим значенням параметрів  $U = \text{const}, V = \text{const}, N = \text{const}$ . Умови рівноваги:

$$\delta S = 0; \delta^2 S < 0, \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_0 < 0.$$

Коли ж,

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_0 \neq 0,$$

тоді умови рівноваги наступні

$$\left( \frac{\partial^3 S}{\partial x^3} \right)_0 = 0, \text{ а } \left( \frac{\partial^4 S}{\partial x^4} \right)_0 < 0.$$

2) Система в термостаті коли  $T = \text{const}, V = \text{const}, N = \text{const}$ . Умови рівноваги:

$$\delta F = 0; \left( \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_0 > 0.$$

3) Система в термостаті коли  $T = \text{const}, p = \text{const}, N = \text{const}$ . Умови рівноваги:

$$\delta \Phi = 0; \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_0 > 0.$$

## 2. Фазові переходи першого роду. Крива рівноваги фаз

Розглянемо двохфазну систему, що складається з твердої і рідкої фаз, твердої і газоподібної або рідкої і газоподібної.

У такому разі умови рівноваги системи матимуть вигляд:

$$T_1 = T_2; p_1 = p_2; \mu_1 = \mu_2, \text{ або } \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p).$$

Якщо в системі умови рівноваги не мають місця, тоді маса однієї фази зменшується, а іншої – зростає. Речовина переходить із однієї фази до іншої (з твердої в рідку чи газоподібну або навпаки і тому подібне). Цей

процес називають *фазовим перетворенням* в системі. Такий процес буде тривати до того часу, поки не встановляться умови рівноваги двох фаз.

Фазові переходи бувають двох типів: фазові переходи першого і другого роду.

Фазові переходи I роду мають такі характеристики:

- приховане тепло переходу;
- стрибкоподібна зміна густини речовини при переході від однієї фази до іншої;
- існування метастабільних станів поблизу точок рівноваги фаз.

На рис. 1.16 (а) зображено залежності внутрішньої енергії однорідної однокомпонентної речовини від абсолютної температури, а на рис. 1.16 (б) питомого об'єму ( $v = V/m$  – об'єм одиниці маси) цієї речовини від температури.

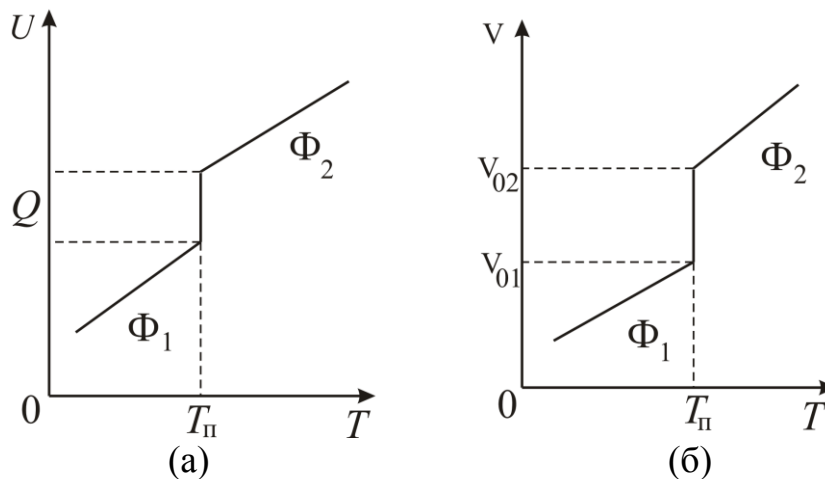


Рис. 1.16

До фазових переходів I роду відносяться, перш за все, перетворення речовини з одного агрегатного стану в інший, а також деякі перетворення кристалічних модифікацій твердих тіл.

Таким чином, для фазових переходів I роду, маємо:

$$q = \frac{Q}{m},$$

$q$  – питома теплота переходу.

При фазовому переході I роду ентропія системи змінюється також стрибком.

$$\Delta S = \frac{q}{T},$$

$q$  – приховане тепло перетворення.

До фазових переходів I роду відносяться перетворення в однокомпонентних системах (випаровування, возгонка, плавлення, кристалізація, конденсація тощо).

Коли у двохфазній системі

$$T_1 = T_2; \mu_1 = \mu_2,$$

то має місце рівновага двох фаз. Якщо розглянути діаграму  $p-T$ , то на цій діаграмі стан рівноваги зображується точкою  $(p_1; T_1)$ . За іншої, наприклад, вищої температури, рівновага наступить і при вищому тискові, тоді одержимо нову точку  $(p_2; T_2)$ . Таким чином, всі точки рівноваги утворюють неперервну криву, що описує рівновагу в системі. Цю криву називають *кривою рівноваги двох фаз*. Крива рівноваги розділяє всю діаграму  $T-p$  (рис. 1.17) на дві частини: зліва стани, коли вся речовина перебуває у I фазі, а справа, коли вся речовина перебуває у II фазі.

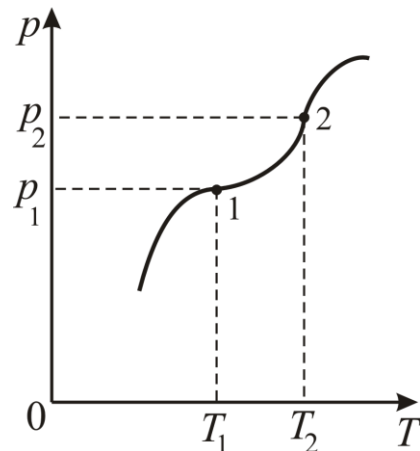


Рис. 1.17

Таким чином, ми маємо для кривої рівноваги  $p = p(T)$  – це рівняння кривої рівноваги, яке дуже важливе для вивчення процесів в двофазних системах.

Стан рівноваги рідина-пара на діаграмі  $T-p$  зображають у вигляді кривої випаровування  $p = p(T)$  (рис. 1.18).

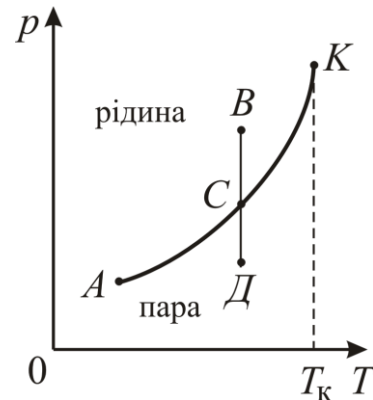


Рис. 1.18

На діаграмі ми маємо ділянку  $AK$ . Точка  $B$  перебуває в рідкій фазі,  $D$  – у стані пари,  $C$  – точка переходу системи від однієї фази до іншої. Кінцева точка кривої рівноваги  $K$  – критична точка. В цій точці повністю зникає різниця між рідиною і насиченою парою. Вище цієї точки речовина може перебувати лише в стані пари. В *критичній точці*  $\rho_p = \rho_{II}; v_p = v_{II}; S_p = S_{II}; q = 0$ , отже, значення густини, питомого об'єму, ентропії рідини й пари є однаковими, а приховане тепло відсутнє. Таким чином, в цій точці ми маємо справу вже не з фазовим переходом I роду, а з фазовим переходом II роду.

### 3. Рівняння Клайперона-Клаузіуса. Температурна залежність тиску насиченої пари

Встановимо теоретичну залежність  $p = p(T)$ . Для цього розглянемо двофазну систему. Ця система має додаткову ступінь вільності: масу речовини в одній з фаз.

Умову рівноваги двох фаз можна записати так:

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

Тоді одержимо

$$d\mu_1 = d\mu_2,$$

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

отже,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p dT &= \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p dT \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T}. \end{aligned}$$

Ми раніше встановили, що хімічний потенціал – це термодинамічний потенціал для однієї частинки, тобто

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

Отже,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T.$$

Але

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

Отже,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{N} \text{ – це питома ентропія, а } \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} \text{ – це питомий об'єм.}$$

Тому одержуємо:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{v}_2 - \tilde{v}_1} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1},$$

де  $s, v$  – питомі молярні величини

Коли врахувати, що

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Одержуємо рівняння Клайперона-Клаузіуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}.$$

Частіше його записують у вигляді

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q}$$

Рівняння Клайперона-Клаузіуса визначає не  $p = p(T)$ , а дає лише нахил дотичної до  $p = p(T)$  і визначає зміну температури фазового переходу (наприклад, точки кристалізації або кипіння) із зміною тиску. Знаючи  $\frac{dp}{dT}$ , можна відшукати і саму криву, коли відомі  $q = q(T)$  і  $V = V(T)$ . Але ці залежності теоретично визначити не можна, а тому проінтегрувати це рівняння як правило не вдається.

Тому, що при переходу рідини в пар теплота надається  $q > 0$  і об'єм завжди збільшується  $v_2 > v_1$ , маємо  $\frac{dp}{dT} > 0$ , тобто тиск двохфазної системи при зростанні температури збільшується. Точка ж плавлення при збільшенні тиску або збільшується або зменшується, відповідно до того збільшується чи зменшується об'єм при плавленні. У більшості речовин  $v_2 > v_1$ , тому у таких тіл, як і у випадку кипіння,  $\frac{dp}{dT} > 0$ . Але існує група і таких речовин, для яких об'єм при плавленні твердої фази зменшується  $v_2 < v_1$  (рідка фаза у цих випадках важча твердої, наприклад, питомий об'єм льоду більший за питомий об'єм води, це ж стосується деяких сортів чавунів, вісмуту, германію і талію) Тому  $\frac{dp}{dT} < 0$  і при підвищенні температури тиск двохфазної системи зменшується, тоді і точка плавлення із збільшенням тиску знижується.

Температура плавлення із збільшенням тиску знижується при  $T < 0,3$  К у ізотопу гелію з атомною вагою 3 ( $^3\text{He}$ ), хоча у нього  $v_2 > v_1$ . Це відбувається тому, що питома теплота плавлення  $q = T(s_2 - s_1)$  твердого гелію  $^3\text{He}$  при  $T < 0,3$  К від'ємна (ефект Померанчука), тобто ентропія  $s_2$  рідкого  $^3\text{He}$  менша за ентропію  $s_1$  його твердої фази. Така поведінка ентропії у різних фазах  $^3\text{He}$  викликана тим, що у рідкій фазі сили обмінної взаємодії між атомами приводять до упорядкування їх спінів вже при  $T < 1$  К, в той час як у твердій фазі через малість амплітуди нульових коливань у порівнянні із міжатомними відстанями таке впорядкування відбувається

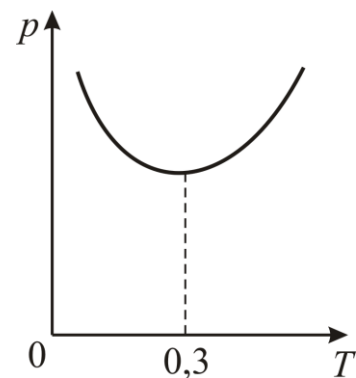


Рис. 1.19



при температурах порядку  $10^{-6} \div 10^{-7}$  К, коли  $kT$  мають порядок магнітної енергії взаємодії двох сусідніх атомів. При  $T = 0,3$  К питома теплота плавлення змінює знак а, отже, при цій температурі крива плавлення має мінімум (рис. 1.19). Для того, щоб розплавити  ${}^3\text{He}$  при  $T < 0,3$  К, „нагрівник” повинен бути холодним. У випадку кристалізації рідкого гелію при  $T < 0,3$  К теплота поглинається, тому його адіабатний стиск, який обумовлюватиме кристалізацію, повинен приводити до зниження температури.

Для кривої рівноваги фаз рідина-пара можна встановити наближено залежність  $p = p(T)$ . В області досить віддаленої від критичної точки, можна в достатньо широких межах тисків і температур вважати, що

$$q \approx \text{const},$$

$$v_p \ll v_{\text{п}} \Rightarrow v_{\text{п}} - v_p \approx v_{\text{п}} = v,$$

отже,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{vT}.$$

Припустимо, що рівняння стану насиченої пари є рівняння Клайперона-Менделєєва:

$$pV = \nu RT.$$

Отже,

$$v = \frac{V}{\nu} = \frac{RT}{p}.$$

Тоді

$$\frac{dp}{dT} = \frac{qp}{RT^2},$$

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{q}{R} \int \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln p = \frac{q}{R} \left( -\frac{1}{T} \right) + \ln C,$$

$$p = Ce^{-\frac{q}{RT}}.$$

Якщо для певної температури  $T = T_0$  тиск рівний  $p = p_0$ , тоді

$$p_0 = Ce^{-\frac{q}{RT_0}},$$

$$C = \frac{p_0}{e^{-\frac{q}{RT_0}}}.$$

Отже,

$$p = p_0 e^{-\frac{q}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

Це наближена формула, її можна також використати і для кривої сублимації твердої речовини.

Застосуємо до фазового переходу першого роду третій початок термодинаміки. Згідно нього,

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} (S_2 - S_1) = 0,$$

тому з основного рівняння термодинаміки для фазового переходу

$$T\Delta S - \Delta U + p\Delta V$$

робимо висновок, що коли  $T \rightarrow 0 \text{ К}$  можуть виявитись два можливих випадки: або одночасне зникнення під час переходу різниці енергій  $\Delta U$  і різниці об'ємів  $\Delta V$  фаз (що означало б нерозрізненість рідкої та твердої фаз), або ж різниця енергій  $\Delta U = -p\Delta V$ . Експерименти з гелієм вказують на те, що коли  $T \rightarrow 0 \text{ К}$  в дійсності реалізується друга можливість:  $\Delta U = -p\Delta V \neq 0$ , тоді згідно рівняння Клайперона-Клаузіуса, з урахуванням зміни ентропії

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1},$$

одержуємо, що

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \frac{dp}{dT} = 0,$$

тобто коли  $T \rightarrow 0 \text{ К}$  всі фазові криві на  $T-p$  діаграмі повинні бути горизонтальними (див. криву плавлення гелію на рис. 1.20).

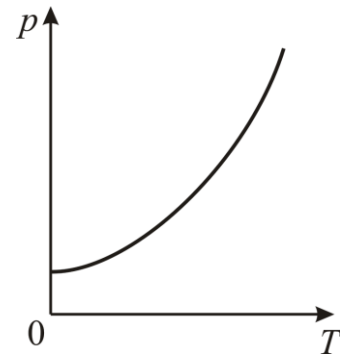


Рис. 1.20

Таким чином, незалежність при низькій температурі рівноважного тиску системи рідина-тверде тіло від температури є наслідком третього початку термодинаміки. Воно знайшло своє застосування під час обрахунку кривої рівноваги графіт-алмаз, яку необхідно знати для штучного виробництва алмазів з графіту при температурі у декілька тисяч за Кельвіном. Це говорить про те, що третій початок термодинаміки має вагомe значення і при достатньо високих температурах.

#### 4. Критична точка. Рівновага трьох фаз речовини, потрійна точка.

Умови рівноваги можна узагальнити на випадок одночасного існування трьох фаз даної речовини. В такому разі ми маємо:

$$T_1 = T_2 = T_3; p_1 = p_2 = p_3; \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

або

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

Розв'язавши цю систему двох рівнянь з двома невідомими, визначимо тиск і температуру в точці, в якій можуть існувати в рівновазі три фази.

На рис. 1.21 зображено криву рівноваги трьох фаз даної речовини, а також криві рівноваги: тверде тіло-рідина; тверде тіло-пара; рідина-пара. Всі три криві сходяться в одній точці – *потрійній точці*. Для води ( $T_{\text{п}} = 0,0100^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{п}} = 600\text{ Па}$ ).

Криві рівноваги тверде тіло-рідина, тверде тіло-пара нічим не обмежені і проходять так далеко, доки експеримент дозволяє вимірювання (область високих тисків і температур, область низьких тисків і температур). Крива рівноваги рідина-пара закінчується в критичній точці  $K$ . Це обумовлено тим, що внутрішня структура рідини і пари відрізняються порівняно мало, а тому існує такий стан, коли рідина і пара досить близькі, а в деякій точці співпадають. В критичній точці двохфазна система стає однофазною.

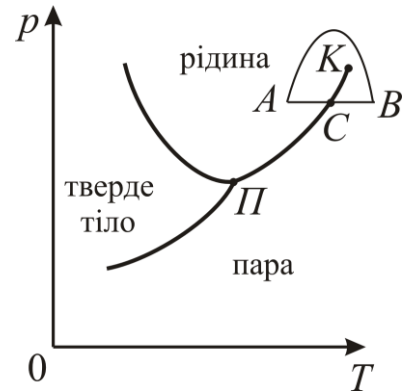


Рис. 1.21

В критичній області існує лише один стан речовини, який не можна назвати ні рідиною, ні газом.

*Відзначимо*, що рідину в пару можна перетворити двома способами: через точку співіснування двох фаз (відрізок  $AB$  на рисунку) і обминувши двохфазний стан шляхом обходу критичної точки (крива  $AB$  на рисунку).

## 5. Поняття про фазові переходи другого роду.

Крім фазових переходів I роду, існують фазові переходи II роду: перехід феромагнетика в парамагнетик, парамагнетика у феромагнетик, перехід звичайного провідника у надпровідний стан, рідкого гелію I в рідкий гелій II, сегнетоелектриків в звичайні діелектрики і навпаки.

*Фазові переходи II роду* характерні такими особливостями:

- виділення або поглинання тепла відсутнє ( $q = 0$ );
- питомий об'єм в процесі переходу змінюється не стрибком, а плавно;
- поблизу кривої рівноваги фаз точок переходу не спостерігається малостійких метастабільних станів.

Експериментально також встановлено, що у процесі таких фазових переходів:

- стрибкоподібно змінюється теплоємність речовини:

- коефіцієнт теплового розширення при сталому тискові  $\alpha_p$  і коефіцієнт ізотермічного стиснення  $\beta_T$  змінюються стрибком (при фазових переходах першого роду ці величини стають нескінченно великими).

Еренфест запропонував єдину класифікацію фазових переходів за порядком похідної від хімічного потенціалу, яка в точці переходу зазнає розриву.

Рівність хімічних потенціалів двох фаз – ця умова годиться для всіх фазових переходів. Отже,  $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ , тобто хімічний потенціал неперервна функція в точках переходу.

Коли обчислити  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$  і  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$ , тоді, як ми вже знаємо, ми одержимо

питому ентропію і питомий об'єм речовини. Ці величини змінюються стрибком для фазового переходу I роду. Відповідно до основної термодинамічної рівності

$$TdS = dU + pdV,$$

тоді

$$dU = TdS - pdV,$$

$$dS \neq 0, dV \neq 0,$$

отже,  $dU$  має стрибок.

Для вільної енергії  $F$ , аналогічно, маємо

$$F = U - TS,$$

тоді

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT,$$

$$dV \neq 0, dT \neq 0,$$

отже,  $dF$  має стрибок.

Легко обчислити другі похідні від хімічного потенціалу:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\tilde{C}_p}{T},$$

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

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_p = \tilde{v}\alpha_p.$$

Відомо, що коли функція зазнає стрибка, то її похідна перетворюється в нескінченність. Тому при фазових переходах I роду, наближуючись до точки переходу  $\tilde{C}_p$ ,  $\beta_T$ ,  $\alpha_p$  прагнуть до нескінченності. При фазових переходах II роду питома ентропія і питомий об'єм змінюються

неперервно, але стрибком змінюються  $\tilde{C}_p$ ,  $\beta_T$ ,  $\alpha_p$ . Ці величини визначаються через другі похідні, а в нескінченість повинні перетворюватись величини, що пов'язані вже з третіми похідними.

### 5. Критичні явища.

У 1860 р. Д.І. Менделєєв, досліджуючи залежність поверхневого натягу рідини від температури, встановив, що при деякій температурі, яку він назвав *температурою абсолютного кипіння*, поверхневий натяг зникає. При цьому обидві співіснуючі фази (рідина і пара) є тотожними. Такому стану відповідають певні значення температури  $T_{кр}$ , тиску  $p_{кр}$  та об'єму  $V_{кр}$  і називають *критичним станом*. Крива рівноваги рідини й пари на  $T - p$  діаграмі закінчується в критичній точці.

У 1869 р. критичне явище було досліджене Т.Ендрюсом, а починаючи з 1873 р. – групою київських фізиків на чолі з М.П.Авенаріусом.

Ґрунтуючись на цих експериментальних дослідженнях Дж.В.Гіббс (1876 р.) і незалежно від нього А.Г.Столетов (1879 р.) сформулювали основні положення класичної термодинамічної теорії критичних явищ. За Гіббсом-Столетовим, критична фаза є граничним випадком двохфазної рівноваги, коли обидві рівноважно співіснуючі фази є тотожними. Цей стійкий стан однорідної системи, розташований на межі стійкості по відношенню до віртуальних змін кожної її координати за умови сталості двох термодинамічних сил.

Математично межа стійкості однорідної системи по відношенню до таких віртуальних змін її координат визначається перетворенням в рівності термодинамічних нерівностей, що описують цю стійкість однорідної системи, а саме:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0 \text{ і } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = 0 \text{ і } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = 0. \end{aligned} \quad (1.5.2.)$$

Умови рівноваги критичного стану відшукаємо з нерівності для визначника матриці стійкості

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta p \\ \Delta V & \Delta S \end{vmatrix} > 0,$$

яке є необхідною та достатньою умовою стійкості однорідної системи:

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0.$$

Оберемо в якості незалежних параметрів однорідної системи параметри  $V$  і  $T$ . Тоді  $p = p(V, T)$ ,  $S = S(V, T)$  та коли  $T = \text{const}$ , отримаємо

$$-\Delta p \Delta V > 0, \\ \Delta p \Delta V < 0.$$

Розкладемо останню нерівність в ряд Тейлора за відповідними змінними

$$\Delta p \Delta V = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots < 0$$

У критичному стані згідно формул (1.5.2),  $(\partial p / \partial V)_T = 0$ , тому

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots < 0.$$

Ця нерівність виконується за будь-яких  $\Delta V$  (як додатних, так і від'ємних), якщо коефіцієнт біля  $(\Delta V)^3$  перетворюватиметься в нуль, а коефіцієнт біля  $(\Delta V)^4$  буде від'ємним:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T < 0.$$

Аналогічно знаходимо, що:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial S^2} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^3 p}{\partial S^3} \right)_T < 0 \text{ або } \left( \frac{\partial^3 p}{\partial S^3} \right)_T > 0, \left( \frac{\partial^2 T}{\partial V^2} \right)_p = 0, \\ \left( \frac{\partial^3 T}{\partial V^3} \right)_p < 0 \text{ або } \left( \frac{\partial^3 T}{\partial V^3} \right)_p > 0, \left( \frac{\partial^2 T}{\partial S^2} \right)_p = 0, \left( \frac{\partial^3 T}{\partial S^3} \right)_p > 0.$$

Таким чином, у критичному стані

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

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^2 p}{\partial S^2} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^2 T}{\partial V^2} \right)_p = 0, \left( \frac{\partial^2 T}{\partial S^2} \right)_p = 0, \quad (1.5.3.)$$

$$\left( \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T < 0, \left( \frac{\partial^3 p}{\partial S^3} \right)_T < 0, \text{ або } \left( \frac{\partial^3 p}{\partial S^3} \right)_T > 0, \left( \frac{\partial^3 T}{\partial V^3} \right)_p < 0, \text{ або } \left( \frac{\partial^3 T}{\partial V^3} \right)_p > 0, \left( \frac{\partial^3 T}{\partial S^3} \right)_p > 0,$$

тобто термічні критичні стани можуть бути охарактеризованими співвідношеннями

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T < 0, \\ \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = 0, \left( \frac{\partial^2 T}{\partial V^2} \right)_p = 0, \left( \frac{\partial^3 T}{\partial V^3} \right)_p < 0, \text{ або } \left( \frac{\partial^3 T}{\partial V^3} \right)_p > 0.$$

Те, що критичний стан визначається цими чотирма рівняннями для функції двох змінних, не приводить у розглянутому випадку до протиріччя, тому що згідно термодинамічної тотожності

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

тільки два з наведених чотирьох рівнянь є незалежними: або рівняння

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad (1.5.4.)$$

і тоді рівняння

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0, \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0$$

є їх наслідками, або навпаки.

Критичний стан системи рідина-насичена пара – це однокомпонентна ( $k=1$ ) однофазна ( $n=1$ ) система, що додатково повинна задовольняти отримані нами дві умови стійкості (1.5.4.), тому згідно правила фаз  $n \leq k + 2$ , маємо  $n \leq k$ , тоді кількість ступенів вільності критичного стану

$$f_{\text{кр}} = k - n = 0.$$

Це означає, що критичний стан простої однокомпонентної системи можливий лише за певних температурі, тиску й об'ємі, тобто в одній критичній точці  $T_{\text{кр}}$ ,  $p_{\text{кр}}$ ,  $V_{\text{кр}}$ . Параметри критичної точки залежать лише від властивостей даної речовини.

Якщо на систему діє крім тиску ще яка-небудь сила, наприклад, сила електричного поля, тоді  $f_{\text{кр}} = 1$  і ми отримуємо критичну криву. і як вказує дослід ця крива не є прямою. Таким чином, в той час як фазові переходи другого роду є граничним випадком фазових переходів першого роду, для яких  $\Delta S = c_1$ ,  $\Delta V = c_2$ , критична точка є граничним випадком звичайного фазового переходу першого роду, для якого  $\Delta S = f_1(T, p)$ ,  $\Delta V = f_2(T, p)$ .

Оскільки критичний стан, з одного боку, є граничною рівновагою двохфазної системи, а з іншого – граничним стійким станом однорідної системи, тоді як видно це із отриманих співвідношень (1.5.3.), які визначають критичний стан, система володіє як властивостями двохфазної системи:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \end{aligned} \quad (1.5.5.)$$

так і властивостями однофазної:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0, \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0, \quad (1.5.6.)$$

Таким чином, якщо система переходить через критичний стан з однорідного в двофазний стан, то при цьому на початку (у критичному стані) у неї додатково з'являються властивості двофазної системи, а потім (у двофазному стані) втрачаються властивості однорідної системи (1.5.6.) і стан системи разом з (1.5.5.) визначатиметься рівностями

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T = \left(\frac{\partial^4 p}{\partial V^4}\right)_T = \dots = 0, \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p = \left(\frac{\partial^4 T}{\partial S^4}\right)_p = \dots = 0,$$

Під час переходу системи через критичний стан з двофазного в однофазний стан у неї, навпаки, спочатку (у критичному стані) з'являються властивості однорідної системи (1.5.6), а потім (в однорідному стані) зникають властивості двофазної системи (1.5.5) та з'являються властивості лише однорідної системи:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0.$$

Отже, у критичному стані не можуть порушуватись й нерівності (1.4.17):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0,$$

що визначають стійкість однорідної системи, оскільки ці нерівності не порушуються і у двофазній системі. Тобто, у критичній точці теплоємність  $C_V$  не може перетворюватись у нескінченність, оскільки вона скінчена і у двофазній системі, в яку крізь критичний стан переходить однорідна система. Але цей висновок, що впливає з термодинамічних уявлень є лише достатньою умовою, але не необхідною, оскільки термодинаміка не виключає появу у критичному стані таких властивостей, які не притаманні ні двофазній, ні однофазній системам. Якщо критичний стан є таким особливим станом речовини, то для нього отриманий висновок про поведінку теплоємності  $C_V$  у критичній точці немає місця. Однозначно це питання може розв'язати лише дослід або статистична фізика (уявлення про логарифмічну розбіжність теплоємності  $C_V$  у критичній точці, доречі, не підтвердилось).

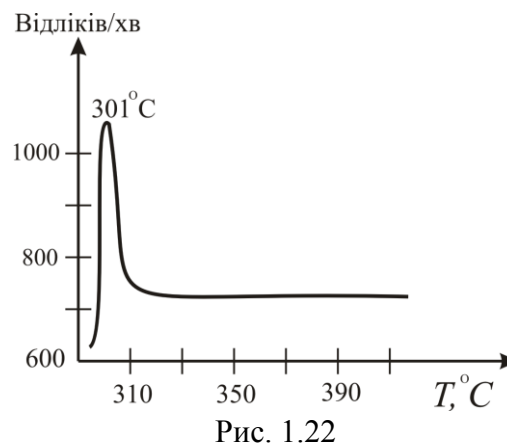
До цього моменту ми аналізували стан флюїдних систем, тобто систем газ-рідина. Але усе розглянуте вище стосується і анізотропних систем, а також систем фази яких відрізняються між собою своїми магнітними або електричними властивостями (ферромагнетики та антиферромагнетики,



надпровідники та сегнетоелектрики різних типів). Взагалі кажучи, *критичні явища* – це специфічні фізичні явища, що спостерігаються поблизу критичних точок і точок фазових переходів II роду, наприклад: збільшення стисливості речовини в околі критичної точки рівноваги рідина-пара; збільшення магнітної сприйнятливості і діелектричної проникності поблизу точок Кюрі  $T_C$  феромагнетиків та сегнетоелектриків; аномалія теплоємності в точці переходу гелію у надплинний стан; сповільнення взаємодифузії речовин поблизу критичних точок розшарованих рідких сумішей; аномалії у розповсюдженні ультразвуку, розсіюванні світла та ін.

Статистична фізика пояснює існування критичних явищ збільшенням флуктуацій густини, концентрації та інших фізичних величин поблизу точок фазових переходів. Збільшення флуктуацій приводить до того, що, наприклад, у критичній точці рівноваги рідина-пара густина речовини від точки до точки помітно змінюється. Утворена неоднорідність суттєво впливає на фізичні властивості речовини, у ній, наприклад, підсилюється розсіювання та поглинання випромінювання. Поблизу критичної точки рідина-пара розміри флуктуацій густини сягають тисяч  $\text{Å}$  і порівнюються з довжиною світлової хвилі. Як наслідок речовина стає абсолютно непрозорою, більша частина падаючого світла розсіюється, і речовина набуває опалового (молочно-мутного) кольору – спостерігається так звана *критична опалесценція*. Збільшення флуктуацій густини зумовлює також до дисперсії звуку та його сильному поглинанню, сповільнення процесу встановлення теплової рівноваги (у критичній точці встановлення рівноваги триває кілька годин), зміна характеру броунівського руху, аномалії в'язкості, теплопровідності та інше.

Подібні явища спостерігаються поблизу критичних точок подвійних (бінарних) сумішей; тут вони обумовлені розвитком флуктуацій концентрації однієї з компонент в інші. Так, у критичній точці розшарування суміші двох рідких металів (наприклад, Li – Na, Ge – Hg) спостерігається критичне розсіювання рентгенівських променів (рис. 1.22). Під час впорядкування сплавів (наприклад, гідридів металів) і встановленні орієнтаційного дальнього порядку у молекулярних кристалах (наприклад, у твердих  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ , галогенідах амонію) також спостерігаються типові критичні явища, пов'язані із збільшенням



флуктуацій відповідної фізичної величини (впорядкованості розташування атомів сплаву або середньої орієнтації молекул у кристалі) поблизу точки фазового переходу.

Схожість критичних явищ у об'єктів різної природи дозволяє розглядати їх з єдиної точки зору. Встановлено, наприклад, що у всіх об'єктів існує однакова температурна залежність ряду фізичних властивостей поблизу точок фазових переходів II роду. Для отримання такої залежності фізичну властивість зображають у вигляді степеневі функції від зведеної температури  $\tau = (T - T_{\text{кр}})/T_{\text{кр}}$  або інших зведених величин. Наприклад, стиск газу  $(\partial V/\partial p)_T$ , сприйнятливості феромагнетиків  $(\partial M/\partial H)_{p,T}$  або сегнетоелектриків  $(\partial D/\partial E)_{p,T}$  та аналогічна величина  $(\partial x/\partial \mu)_{p,T}$  для сумішей у критичній точці рівноваги рідина-рідина або рідина-пара однаково залежать від температури поблизу критичної точки і можуть бути зображені однотипною формулою:

$$(\partial V/\partial p)_T, (\partial M/\partial H)_{p,T}, (\partial D/\partial E)_{p,T}, (\partial x/\partial \mu)_{p,T} \sim \tau^{-\gamma}. \quad (1.5.7.)$$

Тут  $V, p, T$  – об'єм, тиск і температура;  $M$  і  $D$  – намагніченість і поляризація речовини;  $H$  і  $E$  – напруженість магнітного і електричного полів,  $\mu$  – хімічний потенціал компоненти суміші, що має концентрацію  $x$ . Критичний індекс  $\gamma$  має однакове або близьке значення для всіх систем. Експерименти дають значення  $\gamma$ , в межах від 1 до 4/3, але похибка у визначенні  $\gamma$  досить часто виявляється того ж порядку, що і різниця результатів експериментів. Подібна залежність теплоємності  $C$  від  $\tau$  для усіх перерахованих систем, враховуючи теплоємність гелію у точці переходу у надтекучий стан (у  $\lambda$  – точці).

$$C_V, C_H, C_E, C_{p,x} \sim \tau^{-\alpha}. \quad (1.5.8.)$$

Величина коефіцієнту  $\alpha$  розташована в інтервалі між 0 і 0,2, в багатьох експериментах  $\alpha$  виявилось близьким до 1/8. Для  $\lambda$  – точки гелію  $\alpha = 0$ , а формула (1.5.8.) для гелію дещо змінюється:

$$C_p \sim \ln \tau.$$

Подібним чином (у вигляді степеневого виразу) поблизу критичної точки може бути отримана залежність питомого об'єму газу від тиску, магнітного або електричного моментів системи від напруженості поля, концентрації суміші від хімічного потенціалу компонент. Константи  $\alpha, \gamma$  та інші, що описують поведінку всіх фізичних величин поблизу точок фазового переходу II роду, називають *критичними індексами*.

В деяких об'єктах, наприклад, у звичайних надпровідниках і багатьох сегнетоелектриках, майже у всьому діапазоні температур поблизу критичної точки критичні явища не спостерігаються. З іншого боку вони

виявляють вплив на властивості звичайних рідин в околі критичної точки у значному діапазоні температур, а також на властивості гелію поблизу  $\lambda$  – точки. Це пов'язано з характером дії міжмолекулярних сил. Якщо ці сили достатньо швидко спадають із відстанями, тоді в речовині суттєвими є флуктуації і критичні явища виникають задовго до переходу у критичну точку. Якщо ж, навпаки, молекули взаємодіють на значних віддальх, що притаманно, наприклад для кулонівської та диполь-дипольної взаємодії в сегнетоелектриках, тоді середнє значення силового поля, що встановлюється в речовині майже не буде заважати флуктуаціям і критичні явища можуть спостерігатися гранично близько біля точки Кюрі.

Критичні явища – це кооперативні явища, вони обумовлені властивостями всієї сукупності частинок, а не індивідуальними особливостями кожної з них. Проблема кооперативних явищ повністю ще не розв'язана, тому відсутня вичерпна теорія критичних явищ. В існуючих підходах до теорії критичних явищ виходять з емпіричного факту зростання неоднорідності речовини при наближенні її до критичної точки і вводять поняття радіусу кореляції флуктуацій  $r_c$ , близьке за змістом до середнього розміру флуктуацій. Радіус флуктуації характеризує віддаль, на якій флуктуації впливають одна на іншу і, таким чином, виявляються залежними, «скорельованими». Цей радіус для всіх речовин залежить від температури за степеневим законом:

$$r_c \sim \tau^{-\nu}. \quad (1.5.9.)$$

Значення коефіцієнту  $\nu$  лежать у межах від 1/2 до 2/3

З формул (1.5.7.), (1.5.8.), (1.5.9.) видно, що значення відповідних величин виявляються нескінченно великими в точках, де  $r_c$  перетворюється у нескінченність ( $r_c$  необмежено збільшується коли  $\tau \rightarrow 0$ , тобто з наближенням до точки фазового переходу). Це означає, що будь-яка частина розглядуваної системи в точці фазового переходу „відчуває” зміни, що відбулися з рештою частин. Навпаки, поодаль від точки переходу флуктуації статистично незалежні, і випадкові зміни стану речовини у даній точці зразка не відображаються на решті досліджуваної речовини. Наочним прикладом є розсіювання світла речовиною. У випадку розсіювання світла на незалежних флуктуаціях (релеєвське розсіювання) інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна  $\lambda^4$  ( $\lambda$  – довжина хвилі) і приблизно однакова за усіма напрямками (рис. 1.23 (а)). Під час розсіювання на скорельованих флуктуаціях (критичне розсіювання) інтенсивність розсіяного світла пропорційна  $\lambda^2$  і зображається особливою діаграмою направленості (рис. 1.23 (б)).

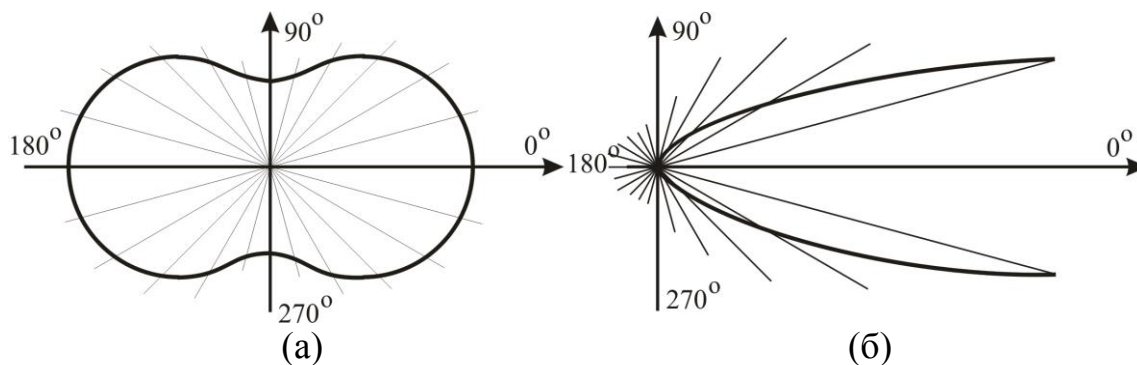


Рис. 1.23

Велике поширення отримали теорія критичних явищ, що розглядає речовину поблизу точки фазового переходу як систему флуктуаційних областей розмірами пропорційними  $r_c$ . Вона має назву теорії масштабних перетворень (скейлінг-теорія) або теорія подібностей. Скейлінг-теорія не дозволяє прямим способом обрахувати критичні індекси, вона лише встановлює між ними певні співвідношення, на підставі яких ці індекси можна визначити, якщо відомі які-небудь два з них. Співвідношення між критичними індексами дозволяють встановити рівняння стану та потім обрахувати різні термодинамічні величини за порівняно невеликим об'ємом експериментальних даних. За подібним принципом побудована теорія, що пов'язує декількома співвідношеннями критичні індекси кінетичних властивостей (в'язкості, теплопровідності, дифузії, поглинання звуку та інше, які теж мають аномалії у точках фазових переходів) з індексами термодинамічних величин. Ця теорія має назву динамічного скейлінгу на відміну від теорії статистичного скейлінгу, що описує лише термодинамічні властивості матерії.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що називають фазою, фазовим переходом?
2. Чим відрізняються поняття «фаза» та «агрегатний стан»?
3. Що називають фазовим переходом першого роду?
4. Як поводить себе ентропія системи при фазовому переході першого роду?
5. Що називають кривою рівноваги двох фаз?
6. Що таке критична точка фазової діаграми?
7. Яка пара називається насиченою?
8. Що можна визначити за допомогою рівняння Клайперона-Клаузіуса?
9. Що називають потрійною точкою даної речовини?
10. Перерахуйте особливості фазових переходів другого роду.
11. Поясніть класифікацію Еренфеста для фазових переходів.
12. Що таке температура абсолютного кипіння?
13. Коли можливий критичний стан простої однокомпонентної системи?
14. Чим відрізняється розсіяння світла на незалежних та скорельованих флуктуаціях?

## 1.6 Застосування термодинаміки

1. Ефект Джоуля-Томсона. Охолодження газу за умови його необоротного адіабатичного розширення.
2. Зрідження реальних газів.
3. Охолодження газу за умови його оборотного адіабатичного розширення.
4. Термодинамічні функції магнетиків.
5. Магнітне охолодження.

### 1. Ефект Джоуля-Томсона. Охолодження газу за умови його необоротного адіабатичного розширення

Для практики дуже важливою задачею є зрідження газів. Щоб її розв'язати необхідно зменшити швидкість руху молекул газу та зблизити якомога ближче. Останнє досягають стисненням газу за допомогою компресорів, а для зниження температури газ змішують виконувати роботи внаслідок його адіабатного розширення. Сам процес розширення може відбуватись як оборотним так і необоротним шляхом. Розглянемо охолодження газу в обох випадках.

Зміна температури газу за рахунок його необоротного адіабатного розширення, що відбувається внаслідок врахування відмінності реального газу від ідеального, називають *ефектом Джоуля-Томсона*.

Розглянемо теорію цього ефекту. При розширенні газ виконує роботу над зовнішніми тілами. Коли газ ізольований, то ця робота виконується за рахунок внутрішньої енергії. Як би внутрішня енергія складалася б лише з кінетичної енергії частинок, тоді температура газу при цьому повинна була б знижуватись. Якщо ж газ, розширюючись, не виконує роботи, то його температура не повинна змінюватись. Схема відповідного досліду наступна: циліндр розділено пористою перегородкою та обмежений з обох боків рухомими поршнями. Завдяки наявності сил тертя в цій перегородці потік газу не є турбулентним і газ з обох боків від неї однорідний. Нехай, зліва газ має параметри  $p_1, V_1, T_1$ , справа –  $p_2, V_2, T_2$ . Коли  $p_1 > p_2$ , то газ просочується через перегородку. Щоб тиск  $p_1$  і  $p_2$  був постійним, необхідно лівий поршень всувати в циліндр, а правий – витягувати. В першому випадку над газом виконують роботу, а в другому – газ виконує роботу сам. Якщо газ ідеальний обидві роботи однакові, бо зміна його

внутрішньої енергії  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  (згідно закону Джоуля для ідеального газу),

а тому  $p_1|\Delta V_1| = p_2|\Delta V_2|$ , за умови що  $T = \text{const}$ . Це необоротне адіабатне розширення ідеального газу.

Для реального газу його внутрішня енергія залежатиме від об'єму, що він займає (від відстаней між молекулами газу). При збільшенні

температури середня відстань між молекулами зменшується і навпаки, при зменшенні температури – збільшується. Тому при зміні об'єму газу без теплообміну температура реального газу змінюватиметься.

Зміну температури газу при малій адіабатичній зміні його об'єму і тиску називають *диференціальним ефектом Джоуля-Томсона*. При значній зміні об'єму й тиску ці незначні зміни додаються і одержують сумарний ефект зміни температури газу, який називають *інтегральним ефектом Джоуля-Томсона*. (дослідження проводились 1852-1862 рр. Джоулем і Томсоном).

Через перегородку теплообміну не відбувається, циліндр теплоізований. Тому, згідно першого закону термодинаміки

$$Q = \Delta U + A.$$

Якщо  $p_1$  і  $p_2$  підтримуються постійними, тоді маємо

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

Для аналізу досліджуваного процесу, зручно обрати за макроскопічні параметри тиск  $p$  і температуру  $T$ , тоді калориметричним параметром буде ентальпія  $H(T, p)$  системи. Зв'язок між ентальпією і внутрішньою енергією має наступний вигляд

$$H = U + pV.$$

Отже,

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = H = \text{const.}$$

Таким чином, досліджуваний процес є ізоентальпичним. Оскільки  $H(T, p)$ , тоді її повний диференціал

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = 0.$$

Але

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p.$$

Крім того

$$dH = TdS + Vdp,$$

а тому

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

Таким чином, якщо  $H = \text{const}$ ,  $dH = 0$ , тому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{1}{C_p} \left( V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right).$$

Але

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

Отже, остаточно маємо значення диференціального ефекту для реального газу:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left( T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right).$$

У випадку ідеального газу

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T} \text{ і } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0,$$

отже, досліджуваний ефект Джоуля-Томсона відсутній.

Проаналізуємо Інтегральний ефект Джоуля-Томсона. Якщо  $p_1$  і  $p_2$  різняться на скінчену величину, то потрібно диференціальні ефекти просумувати, коли тиск змінюється на величину  $dp$ , тоді

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p} \left( T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right) dp.$$

Це дає і є інтегральний ефект Джоуля-Томсона.

Далі, для прикладу, розглянемо досить розріджений газ Ван-дер-Ваальса. Термічне рівняння стану для одного моля такого газу має вигляд

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

де  $a$  і  $b$  – сталі Ван-дер-Ваальса. Диференціюючи це рівняння по  $T$ , за умови що сталий  $p$ , отримуємо

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

звідки

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left( -\frac{2a(V-b)}{V^3} + \left( p + \frac{a}{V^2} \right) \right) &= R \Rightarrow \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{R}{\left( p + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{2a(V-b)}{V^3}} = \frac{R(V-b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2}. \end{aligned}$$

Для розріджених газів, не враховуючи в отриманому співвідношенні величини другого порядку малості відносно  $a$  і  $b$ , отримуємо:

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{R(V-b)}{R - \frac{2a}{V^3T}(V-b)^2} = \frac{V-b}{1 - \frac{2a}{V^3RT}(V-b)^2} \approx \\ &\approx \frac{V-b}{1 - \frac{2a}{VRT}} \approx (V-b)\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx V + \frac{2a}{RT} - b \end{aligned}$$

Враховуючи те, що ми вже отримали значення диференціального ефекту для реального газу

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

остаточно отримуємо його для розрідженого газу Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left( T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right) \text{ і } \frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{1}{C_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right)$$

З отриманого виразу видно, що:

а) зміна температури газу Ван-дер-Ваальса за умови його необоротного адіабатичного розширення обумовлено його відмінністю від ідеального газу  $\frac{\Delta T}{\Delta p} \neq 0$ , бо  $a \neq 0$  і  $b \neq 0$ , тобто цей ефект тим сильніший,

чим більші відмінності між цими моделями;

б) ефект Джоуля-Томсона для не дуже щільних газів залежить від співвідношення величин  $a$  і  $b$ , що впливають протилежним чином на знак ефекту;

в) Якщо сили притягання між молекулами газу великі і ( $b \rightarrow 0$ ), тоді

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{2a}{RTC_p} > 0.$$

Це додатний ефект, бо за умови зменшення тиску газу ( $\Delta p < 0$ ) він охолоджуватиметься ( $\Delta T < 0$ );

г) Якщо сили притягання між молекулами малі ( $a \rightarrow 0$ ) і переважає поправка на об'єм, тоді

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{b}{C_p} < 0.$$

Тоді за умови зменшення тиску газу ( $\Delta p < 0$ ) він нагрівається ( $\Delta T < 0$ ) і має місце *від'ємний ефект Джоуля-Томсона*.

У першому випадку ( $b \rightarrow 0$ ) досліджуваний газ, що розширюється під час усього процесу переходу з однієї області в другу, виконує роботу



$p_2V_2 - p_1V_1 > 0$  за рахунок зменшення його внутрішньої енергії – газ охолоджується. У другому випадку ( $a \rightarrow 0$ ) повна робота над газом  $p_1V_1 - p_2V_2 > 0$  йде на збільшення його внутрішньої енергії – газ нагрівається.

д) За деяких температур реального газу у процесі Джоуля-Томсона він починає проявляти себе як ідеальний. Це буде виконуватись тоді коли в загальному випадку

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left( T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right), \quad T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0,$$

отже

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0.$$

У випадку розрідженого газу Ван-дер-Ваальса, такою умовою буде

$$\frac{2a}{RT} - b = 0,$$

тоді при температурі

$$T_i = \frac{2a}{Rb},$$

яку називають *температурою інверсії* досліджуваний ефект відсутній. В цій точці інверсії ефект Джоуля-Томсона змінює знак: нижче температури інверсії ефект – додатний, газ охолоджується, вище температури інверсії – ефект від’ємний, газ нагрівається. Температура інверсії у всіх газів значно вища за критичну. Геометричне місце точок інверсійних температур даної речовини, що визначається з рівняння

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0,$$

називають інверсійною кривою.

У водню та інертних газів сили притягання між молекулами дуже малі, тому за звичайних температур ці гази нагріваються. Температура інверсії у водню  $-57^\circ\text{C}$ ; найменша температура інверсії  $-249,4^\circ\text{C}$  у гелію (за умови нормального атмосферного тиску). Для того щоб отримати можливість охолоджувати гелій згідно методу Джоуля-Томсона, необхідно завчасно знизити його температуру до величини, меншу за  $-249,4^\circ\text{C}$ , що досягається за допомогою водню у стані кипіння.

Якщо під час теоретичних обчислень не нехувати малістю поправок  $a/V^2$  і  $b$ , тоді можна отримати висновок про існування двох інверсійних точок, за умови сталості тиску, – верхньої  $T_i^g$  і нижньої  $T_i^h$ , яка для

більшості газів знаходиться в області рідкого стану. При великих перепадах тиску інтегральний ефект Джоуля-Томсона визначається формулою

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H dp,$$

де кінцевий тиск  $p_2$  в техніці зазвичай приймають рівним атмосферному. Диференціюванням цієї формули по  $p_1$  впевнюємося, що інтегральний ефект охолодження буде максимальним за умови початкового тиску, що визначається з рівняння

$$\left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H = 0,$$

тобто, коли початковий стан  $p_1, T_1$  належить кривій інверсії диференціального ефекту Джоуля-Томсона.

## 2. Зрідження реальних газів

Коли газ має температуру нижчу за критичну, його можна перетворити в рідину простим стисненням. Але для багатьох газів температура  $T_K$  досить низька (He, H, N, O – 5,3; 33; 126,1; 154,4 К). Але виявилось простіше зберігати рідкі гази при атмосферному тиску  $p_{\text{пр}} = p_{\text{ат}}$ , але для цього їх потрібно зріджувати при температурах  $T < T_K$ . Для вказаних газів ця температура рівна відповідно 4,4; 20,5; 77,4; 90 К. Одержання таких низьких температур не просте практичне завдання; Для цього й використовують метод охолодження газів заснований на використанні ефекту Джоуля-Томсона і необоротного адіабатичного розширення газу з виконанням роботи. Схема методу наступна:

1. газ ізотермічно стискають до кількох сотень атмосфер (охолоджують водою або потоком повітря) при доступній температурі;
2. потім газ розширюється одним з відомих способів, охолоджується і
3. охолоджує наступну порцію газу, стиснутого до більшого тиску, тому наступна порція має температуру, яка нижче попередньої;
4. цикл повторюється, поки не буде досягнута необхідна температура;
5. потім його знову стискають і переводять в рідкий стан.

Подальше охолодження газів веде до їх кристалізації (за винятком He). Але використовувати тверді тіла в якості охолоджувачів мало ефективно. Тому за допомогою цих методів можливо одержати наступні температури газів:

Азот: 63,14 – 77,32 К.

Кисень: 54,36 – 90,12 К.

Водень: 14,04 – 30,39 К.

Гелій: 0,7 – 4,21 К.

Нижчу температуру ніж 0,7 К (тиск для гелію тоді повинен бути 0,293 Па) одержати неможливо. Для одержання більш низьких температур використовують інші методи.

### **3. Охолодження газу за умови його оборотного адіабатичного розширення**

Розглянемо охолодження газу за умови його оборотного адіабатичного розширення, коли газ при цьому виконує роботу. Такий процес здійснюється в спеціальних холодильних машинах, пристрій в якому відбувається виконання цієї роботи називають *детандером*. Поршневий детандер – циліндр з поршнем, що приводиться в дію охолоджуванним газом. Пізніше були сконструйовані турбінні детандери, які розраховувались не як газові (парові), а водяні турбіни (1935 р., П.Л.Капіца), з коефіцієнтом корисної дії понад 85%. З їх допомогою сконструювали установку, за допомогою якої вдалось розпочати зріджувати газу при більш низьких тисках, порядку 6-8 атмосфер замість кількох сотень ніж у попередніх установках.

Відшукаємо зміну температури газу за умови його оборотного адіабатичного розширення:

$$\delta Q = dU + pdV = dH - Vdp = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_p dT + \left( \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) dp = 0,$$

Тоді

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

Для будь-якого газу  $(\partial V / \partial T)_p > 0$ , тоді як наслідок, за умови адіабатного оборотного розширення  $(\partial T / \partial p)_S > 0$ , тобто газ завжди охолоджується ( $dT < 0$ , оскільки  $dp < 0$ ) незалежно від вигляду рівняння його стану. В цьому полягає принципова перевага оборотного адіабатичного розширення газів для їх охолодження та зрідження у порівнянні з процесом Джоуля-Томсона.

Але через технічні складності реалізації адіабатного розширення при низькій температурі основним методом охолодження та зрідження газів в наш час поки що залишається метод необоротного розширення газу.

### **4. Термодинамічні функції магнетиків**

Розглянемо поведінку магнетика – фізичної системи, на яку діють не лише електромагнітні але й немеханічні сили, якщо помістити його в

магнітне поле. Таким чином отримаємо основне рівняння термодинаміки для магнетиків.

Відомо, що питома елементарна робота, що виконується при зміні індукції поля, дорівнює:

$$\delta A = -\vec{H}d\vec{B}.$$

Тут вектор індукції магнітного поля  $\vec{B}$  зображений як зовнішній параметр системи, хоча насправді не є таким для самого магнетика, а тому  $\delta A$  не є роботою намагнічування в повному розумінні (створення молекулярних струмів та їх упорядкування). Тому для відшукування роботи в прямому розумінні необхідно, щоб зовнішнім параметром було зовнішнє поле напруженістю  $\vec{H}$ . Але цьому зовнішньому параметру відповідають два внутрішні: вектор намагніченості  $\vec{J}$  і індукція магнітного поля  $\vec{B}$  ( $\vec{H} = \vec{B}/\mu_0 - \vec{J}$ ), тому маємо два випадки:

$$\delta A = -d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) - d(\mu_0 JH) + \mu_0 JdH ;$$

$$\delta A = -d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) - d(\mu_0 JH) + BdH .$$

Перший доданок  $d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right)$  – це робота створення магнітного поля у вакуумі,  $d(\mu_0 \vec{J}\vec{H})$  – робота проти зовнішнього поля, а  $\mu_0 \vec{J}d\vec{H}$  – робота намагнічування, в прямому розумінні, коли  $\vec{J}$  – внутрішній параметр магнетика.

Тому взагалі часто беруть:

$$\delta A = -\vec{H}d\vec{B} = -HdB ;$$

$$\delta A_B = \mu_0 JdH + d(-\mu_0 JH) = -\mu_0 HdJ ;$$

$$\delta A_H = -\mu_0 HdJ + d(\mu_0 JH) = \mu_0 JdH ;$$

$$\delta A' = \mu_0 JdH + \left(-d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right)\right) = \mu_0 JdH - d\left(\frac{HB}{2}\right) = BdH .$$

Отже, основне рівняння термодинаміки для магнетика має наступний вигляд, якщо незалежною змінною є вектор  $\vec{B}$ :

$$TdS = dU + pdV - HdB ,$$

і якщо незалежною змінною є вектор  $\vec{J}$

$$TdS = dU_B + pdV - \mu_0 HdJ ,$$

причому

$$U_B = U - \frac{\mu_0 H^2}{2}$$

– внутрішня енергія одиниці об'єму магнетика (без урахування енергії поля у вакуумі).

Якщо незалежною змінною є  $H$ , а спряженою –  $B$

$$TdS = dU' + pdV + BdH,$$

де  $U' = U - HB = U_{II} - \mu_0 H^2$  – внутрішня енергія магнетика з урахуванням потенціальної енергії в полі без енергії поля у вакуумі.

Відповідно до цього можна записати також і диференціали основних термодинамічних функцій. Наприклад:

$$dU_g = TdS - pdV + \mu_0 HdJ;$$

$$dF_g = -SdT - pdV + \mu_0 HdJ;$$

$$d\Phi_g = -SdT + Vdp - \mu_0 JdH;$$

$$dH_g = TdS + Vdp - \mu_0 JdH.$$

В записаних рівняннях незалежною змінною є вектор намагнічування  $\vec{J}$ , а  $U_g$ ,  $F_g$ ,  $\Phi_g$ ,  $H_g$  – великі внутрішня енергія, вільна енергія, термодинамічний потенціал Гіббса, ентальпія тощо.

Співвідношення для термодинамічних потенціалів магнетиків дозволяють встановити ряд співвідношень між різноманітними їх властивостями. Наприклад, із співвідношення для термодинамічного потенціалу Гіббса одиниці об'єму магнетика

$$d\Phi_g = -SdT + Vdp - \mu_0 JdH$$

легко пересвідчитись, що

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_{T,H},$$

де  $(\partial V/\partial H)_{p,T}$  – зміна об'єму магнетика, обумовлена магнітним полем і яку називають об'ємною магнітострикцією;  $(\partial J/\partial p)_{T,H}$  – зміна намагнічування із зміною тиску, за наявності зовнішнього магнітного поля ( $H \neq 0$ ), що називають магнітопружним ефектом, за відсутності зовнішнього магнітного поля ( $H = 0$ ) – п'єзомагнітним ефектом. Отже, отримане співвідношення пов'язує об'ємну магнітострикцію з цими ефектами. На відміну від поширеного п'єзоелектричного ефекту (електрична поляризація тіл внаслідок їх деформації за відсутності зовнішнього електричного поля) п'єзомагнітний ефект досить рідке фізичне явище, що проявляє себе лише у деяких антиферомагнетиків і відсутнє у всіх інших магнетиків, в той час як магнітопружний ефект притаманний усім магнетикам.

## 5. Магнітне охолодження

Охолодження тіл може відбуватися не лише за рахунок адіабатичного розширення але й при будь-якій іншій адіабатній роботі системи. Тож, у наш час в одному з основних методів одержання наднизьких температур ( $T < 1$ ) К (за пропозицією Дебая у 1926 р.) використовують адіабатичне розмагнічування досить великої групи парамагнітних солей (залізоалюмінієві квасци).

Явище зміни температури при адіабатичному розмагнічуванні називають *магнітокалоричним ефектом*. Кількісною характеристикою цього ефекту є величина

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S.$$

Для отримання цієї характеристики використаємо вираз для ентальпії магнетика:

$$dH_e = TdS - VdP - \mu_0 JdH$$

Ми вже отримували, що за умови оборотного адіабатичного розширення

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p},$$

але тепер замість параметру  $p$ , буде величина  $-\mu_0 H$ , а замість параметру  $V - J$ , тоді

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{\mu_0 T \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_H}{C_H},$$

де  $C_H$  – теплоємність при сталій напруженості магнітного поля.

Для парамагнетиків

$$\chi = \frac{C}{T},$$

де  $C$  – стала Кюрі, причому  $C > 0$ , тоді

$$I = \chi H = \frac{CH}{T}; \quad \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_H = - \frac{CH}{T^2}.$$

Отже

$$\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{\mu_0 CH}{TC_H} > 0.$$

Таким чином, якщо  $dH < 0$ , тобто відбувається розмагнічування, тоді  $-dT < 0$  і температура спадатиме. Згідно закону Дебая

$$C_{p,H} = aT^3, \text{ тому } \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S \sim \frac{1}{T^4},$$

тобто за низьких температур зміна температури може бути значною: обернено пропорційною четвертій степені температури. Але у відповідності до третього закону термодинаміки: при низьких температурах, близьких до абсолютного нуля,  $\chi$ , перестає залежати від температури і магнітокалоричний ефект зникає. Гранично низькі температури, що можна отримати методом адіабатного розмагнічування парамагнітних солей, визначаються силами взаємодії між електронними спінами (диполь-дипольними, обмінними і таке інше). Коли температура стає настільки низькою, що під дією сил взаємодії виникає впорядкування у розташуванні елементарних магнетиків, метод адіабатного розмагнічування перестає спрацьовувати. Отже, чим слабші ці сили, тим нижчі температури можна одержати. На сьогодні отримана гранично низька для розглядуваного методу температура 0,001 К. Тому інший шлях наближення до абсолютного нуля температур – це використання ядерного магнетизму. Таким способом вдалось одержати спінові температури порядку  $10^{-8}$  К.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що називають ефектом Джоуля-Томсона?
2. Опишіть залежність внутрішньої енергії від об'єму для ідеального та реального газів.
3. Що називають диференціальним ефектом Джоуля-Томсона?
4. Що таке температура інверсії?
5. Як зріджувати гази з низькою критичною температурою?
6. Чому дорівнює робота намагнічування? Назвіть її компоненти.
7. Що називають об'ємною магніострикцією?
8. Що називають магнітокалоричним ефектом?
9. До якої межі працює метод адіабатичного розмагнічування?
10. Для чого використовують термопари?

## Практикум розв'язування задач з термодинаміки

### 1. Рівняння стану.

Стан термодинамічної рівноваги системи з  $f$  ступенями вільності може визначатися температурою  $T$  і  $(f - 1)$  зовнішніми параметрами:

$$T, a_1, a_2, \dots, a_{f-1}. \quad (1)$$

Кожному зовнішньому параметру  $a_i$  відповідає узагальнена сила  $F_i$ .

Функціональна залежність між узагальненою силою і параметрами системи називають термічним рівнянням стану

$$F_i = F_i(T, a_1, a_2, \dots, a_{f-1}). \quad (2)$$

Рівняння стану простої системи являє собою залежність між тиском, температурою й об'ємом

$$f(p, V, T) = 0. \quad (3)$$

Якщо досліджувати такі зміни стану простої системи, за яких фіксованою є одна зі змінних, можна отримати три термічних коефіцієнти (розширення, стиску, пружності (тиску)):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \gamma = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (4)$$

Ці коефіцієнти пов'язані співвідношенням

$$\alpha = p_0 \beta \gamma. \quad (5)$$

Стан сильно розрідженого газу можна описати за допомогою рівняння Клайперона-Менделєєва

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (6)$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $\mu$  – молярна маса газу,  $\frac{m}{\mu} = \nu$  – кількість речовини.

Для реальних газів найпростішим термічним рівнянням стану, яке на якісному рівні вірно описує їх поведінку, навіть у випадку переходу до рідкого стану, є рівняння Ван-дер-Ваальса, і для одного моля речовини має вигляд:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (7)$$

де  $a$  і  $b$  – сталі для даної речовини, визначають відповідно сили притягання та сили відштовхування, що діють між молекулами газу.

Для будь-якої узагальненої сили  $F$ , спряженої зовнішньому параметру  $a_i$ , має місце тотожність



$$\left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_F \left(\frac{\partial T}{\partial F}\right)_a = -1. \quad (8)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.1.** Суміш газів складається з 30 г азоту і деякої кількості вуглекислого газу. Середня молярна маса суміші дорівнює 32 г/моль. Визначте масу вуглекислого газу в суміші.

**Розв'язок:**

$$v_1 = \frac{m_1}{\mu_1}; \quad v_2 = \frac{m_2}{\mu_2}; \quad \mu_c = \frac{m_1 + m_2}{v_1 + v_2}.$$

Розв'язавши ці рівняння відносно  $m_2$ , знаходимо:

$$m_2 = \frac{m_1 \mu_2 (\mu_c - \mu_1)}{\mu_1 (\mu_2 - \mu_c)}.$$

**Відповідь:**  $m_2 = 0,1414$  кг.

**Приклад 1.2.** Оцініть середню відстань між молекулами повітря за нормальних умов.

**Розв'язок:**

Для повітря об'ємом  $V = 1 \text{ м}^3$ , маємо:  $p = nkT$ , звідки  $n = \frac{p}{kT}$ .

Середня відстань  $d$  визначається формулою:

$$d = \frac{1}{\sqrt[3]{N}} = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}.$$

Отже,

$$d = \sqrt[3]{\frac{kT}{p}}.$$

**Відповідь:**  $d = \sqrt[3]{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{10^5}} = 15,56 \cdot 10^{-9} \text{ (м)}.$

**Приклад 1.3.** У вертикальному циліндрі, закритому легкорухомим поршнем масою  $m$  і площею  $S$ , перебуває газ. Об'єм газу  $V$ . Яким стане об'єм газу, якщо циліндр пересувати вертикально з постійним прискоренням  $a$ , напрямленим угору? Атмосферний тиск дорівнює  $p_0$ , температура газу не змінюється.

**Розв'язок:**

Процес ізотермічний, відповідно

$$V\left(p_0 + \frac{mg}{S}\right) = V_1\left(p_0 + \frac{m(g+a)}{S}\right),$$

звідки для  $V_1$  одержуємо:

$$V_1 = \frac{V(p_0 S + mg)}{p_0 S + m(g+a)}.$$

**Відповідь:**  $V_1 = \frac{V(p_0 S + mg)}{p_0 S + m(g+a)}.$

**Приклад 1.4.** У вертикальному циліндрі з площею поперечного перерізу  $S$  під поршнем масою  $m$  перебуває повітря температурою  $T_1$ . Коли на поршень поклали вантаж маси  $M$ , відстань від поршня до дна циліндра зменшилась в  $n$  разів. На скільки підвищилася температура повітря в циліндрі? Атмосферний тиск дорівнює  $p_0$ .

**Розв'язок:**

Для першого стану газу під поршнем запишемо:

$$\left(p_0 + \frac{mg}{S}\right)V_1 = \nu RT_1.$$

Звідки

$$V_1 = \frac{\nu RT_1}{\left(p_0 + \frac{mg}{S}\right)}. \quad (1.1)$$

Для другого стану запишемо:

$$\left(p_0 + \frac{(m+M)g}{S}\right)\frac{V_1}{n} = \nu RT_2.$$

Для  $T_1$  із врахуванням (1.1), запишемо:

$$T_2 = \frac{\left(p_0 + \frac{(m+M)g}{S}\right)\nu RT_1}{n\nu R\left(p_0 + \frac{mg}{S}\right)}.$$

Для  $\Delta T$  одержуємо:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{\left(p_0 + \frac{(m+M)g}{S}\right)T_1}{\left(p_0 + \frac{mg}{S}\right)n} - T_1.$$

**Відповідь:**  $\Delta T = \frac{\left(p_0 + \frac{(m+M)g}{S}\right)T_1}{\left(p_0 + \frac{mg}{S}\right)n} - T_1.$

**Приклад 1.5.** На гладенькому столі лежить герметична циліндрична посудина довжиною  $L$ , що може переміщуватися вздовж столу. Посудину розділено герметичною перегородкою на дві рівні частини, в одній з яких знаходиться під деяким тиском азот, а в іншій – вуглекислий газ під тиском, удвічі більшим. У деякий момент перегородка втрачає герметичність. Знайдіть переміщення посудини після того, як гази остаточно змішаються. Масу циліндра не враховуйте.

**Розв'язок:**

Зміщення циліндра здійснюється аналогічно до зміщення перегородки за умови надання їй можливості вільно рухатись вздовж циліндра.

До руйнування перегородки:

$$p_1 V_1 = \nu_1 RT, \quad p_2 V_2 = \nu_2 RT$$

звідки:

$$V_2 = \frac{\nu_2 RT}{p_1}; \quad (1.1) \quad p_2 = \frac{\nu_2 RT}{V_1}; \quad (1.2) \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}. \quad (1.3)$$

Після руйнування перегородки згідно закону Дальтона:

$$p = p'_1 + p'_2, \quad \text{де} \quad p'_1 = \frac{\nu_1 RT}{2V}; \quad p'_2 = \frac{\nu_2 RT}{2V};$$

Тоді:

$$p = (\nu_1 + \nu_2) \frac{RT}{2V} \quad (1.4)$$

$$\frac{RT}{p} = \frac{2V}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (1.5)$$

Рівняння стану для вуглекислого газу набуває вигляду:

$$p V'_2 = \nu_2 RT,$$

з якого знаходимо:

$$V'_2 = \frac{\nu_2 RT}{p}.$$

Для зміни об'єму вуглекислого газу запишемо:

$$\Delta V = V'_2 - V,$$

$$\text{або} \quad \Delta V = \frac{\nu_2 RT}{p} - \frac{\nu_2 RT}{p_2} = \nu_2 RT \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p_2} \right), \quad \text{або} \quad \Delta V = \frac{\nu_2 RT}{p} \left( 1 - \frac{p}{p_2} \right).$$

Використавши (1.2), (1.3), (1.4) і (1.5), а також те, що  $\Delta V = \Delta x S$  і  $V = \frac{SL}{2}$ ,

одержуємо:

$$\Delta x S = \frac{SL}{2} \left( \frac{2\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} - 1 \right), \quad \text{отже,} \quad \Delta x = \frac{L}{2} \left( \frac{2\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} - 1 \right).$$

$$\text{Відповідь:} \quad \Delta x = \frac{L}{2} \left( \frac{2\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} - 1 \right).$$

**Приклад 1.6.** Вздовж циліндричного димаря підіймаються топкові газу. У нижній частині димаря вони мають температуру 1073 К і швидкість 6 м/с. З якою швидкістю газу рухаються у верхній частині димаря, де температура дорівнює 423 К? Зміну тиску в димарі не враховуйте.

**Розв'язок:**

У нижній і верхній частинах димаря через поперечний переріз за 1 с проходить однаковий об'єм газу. Відповідно можна записати:

$$v_1 S = \frac{v_1 R T_1}{p} \quad \text{і} \quad v_2 S = \frac{v_2 R T_2}{p}.$$

Розв'язавши систему рівнянь відносно  $v_2$ , знаходимо:

$$v_2 = \frac{T_2}{T_1} v_1.$$

**Відповідь:**  $v_2 = \frac{423 \cdot 6}{1073} = 2,36$  (м/с).

**Приклад 1.7.** У першій посудині об'ємом  $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  знаходиться газ під тиском  $1,7 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , а в другій посудині об'ємом  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  – газ під тиском  $0,55 \cdot 10^5 \text{ Па}$  при такій самій температурі. Посудини з'єднані між собою тонкою трубкою з краном. Який тиск установиться в посудинах після того, як відкриють кран? Температура не змінюється

**Розв'язок:**

До відкриття крана: для газу в першій посудині:

$$p_1 V_1 = \nu_1 R T, \quad \text{звідки} \quad \nu_1 = \frac{p_1 V_1}{R T},$$

для газу в другій посудині

$$p_2 V_2 = \nu_2 R T, \quad \text{звідки} \quad \nu_2 = \frac{p_2 V_2}{R T}.$$

Після відкриття крану:

$$p(V_1 + V_2) = (\nu_1 + \nu_2) R T, \quad \text{або} \quad p(V_1 + V_2) = \left( \frac{p_1 V_1}{R T} + \frac{p_2 V_2}{R T} \right) R T,$$

звідки

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}.$$

$$p = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^5 + 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,55 \cdot 10^5}{2 \cdot 10^{-3} + 3,2 \cdot 10^{-3}} = 0,99 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

**Відповідь:**  $p = 0,99 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Задачі для розв'язку:**

**1.1** З'ясуйте, чи молекула кисню дійсно двоатомна, якщо відомо, що при об'ємі  $V=4000 \text{ см}^3$ , температурі  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  і тискові  $p=1,373 \cdot 10^5 \text{ Па}$  міститься  $m=5 \text{ г}$  кисню. Газ вважати ідеальним. Чому дорівнював би тиск газу, якби молекула складалася з трьох атомів (озон  $\text{O}_3$ )?  $p=0,916 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Відповідь:** молекула двоатомна.

**1.2** З балону зі стисненим воднем ємністю  $10^{-2} \text{ м}^3$  внаслідок несправності вентиля витікає газ. При температурі  $7^\circ\text{C}$  манометр показав тиск  $5 \cdot 10^6 \text{ Па}$ . Через деякий час при температурі  $14^\circ\text{C}$  манометр показав таке ж саме значення тиску. Відшукайте виток газу, вважаючи, що для даної задачі є застосовним рівняння Клапейрона-Менделєєва.

**Відповідь:**  $\Delta m = 1,08 \text{ г}$ .

**1.3** Кіломоль кисню перебуває при температурі  $300^\circ\text{C}$  і тискові  $10^7 \text{ Па}$ . Знайдіть об'єм газу, вважаючи, що стан кисню за даних умов описується рівнянням Ван-дер-Ваальса. Сталі в рівнянні Ван-дер-Ваальса для кисню мають значення:  $a=1,35 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ ,  $b=3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

**Відповідь:**  $V \approx 0,232 \text{ м}^3$ .

**1.4** Запишіть рівняння Ван-дер-Ваальса для газу, що містить  $\nu$  кіломолей.

**Відповідь:**  $\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$ .

**1.5** Відшукайте критичні параметри  $V_k$ ,  $p_k$ ,  $T_k$  газу Ван-дер-Ваальса, через сталі  $a$  і  $b$  цього газу.

**Відповідь:**  $V_k = 3b, T_k = \frac{8a}{27Rb}, p_k = \frac{a}{27b^2}$ .

**1.6** Рівняння Ван-дер-Ваальса не досить точно описує поведінку реальних газів. Для більшого узгодження з дослідом Клаузіус запропонував інше емпіричне рівняння  $\left[p + \frac{a}{T(V+c)^2}\right](V-b) = RT$ , де  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – сталі для розглядуваного газу. Відшукайте критичні параметри  $V_k$ ,  $p_k$ ,  $T_k$  через сталі  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

**Відповідь:**  $V_k = 2c + 3b, T_k^2 = \frac{8a}{27R(b+c)}, p_k^2 = \frac{Ra}{216(b+c)^3}$ .

**1.7** Встановіть зв'язок між критичними параметрами і рівнянням стану Дітерічі  $p(V-b) = RT \frac{a}{RTV}$ . Вирахуйте критичний коефіцієнт  $s = \frac{RT_k}{p_k V_k}$  для цього рівняння.

**Відповідь:**  $V_k = 2b, T_k = \frac{a}{4Rb}, p_k = \frac{a}{4e^2 b^2}, s = 3,695.$

**1.8** Відшукайте критичний об'єм кіломоля вуглекисню  $\text{CO}_2$ , вважаючи, що його стан за даних умови описується рівнянням Ван-дер-Ваальса – критична температура і критичний тиск вуглекисню рівні відповідно  $31^\circ\text{C}$ ,  $7,4 \cdot 10^6$  Па.

**Відповідь:**  $V_k = \frac{3RT_k}{8p_k} \approx 0,13 \text{ м}^3.$

**1.9** Ємність об'ємом  $10^{-2} \text{ м}^3$  розділений навпіл напівпроникною перегородкою. В одну половину ємності введено 2 г водню і 4 г гелію. Через перегородку може дифундувати лише водень. Під час процесу температура підтримувалась  $100^\circ\text{C}$ . Вважаючи гази ідеальними, визначте тиск, що встановився в обох частинах ємності.

**Відповідь:**  $p \approx 9,6 \cdot 10^5$  Па.

**1.10** Два кіломоля азоту знаходиться при температурі 300 К і тиску  $5 \cdot 10^6$  Па. Відшукайте об'єм газу вважаючи, що стан кисню за даних умови описується рівнянням Ван-дер-Ваальса зі сталими  $a = 1,36 \cdot 10^5 \text{ (Н} \cdot \text{м}^4 \text{) / кмоль}^2$ ,  $b = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \text{ / кмоль}.$

**Відповідь:**  $V \approx 0,98 \text{ м}^3$

**1.11** Отримайте вираз для критичних параметрів  $V_k, p_k, T_k$  через константи рівняння стану, запропонованого Берто для опису реальних газів:

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

**Відповідь:**  $V_k = 3b, T_k^2 = \frac{8a}{27Rb}, p_k^2 = \frac{Ra}{216b^3}.$

**1.12** Відшукайте внутрішню енергію 1 л гелію при тискові  $9,8 \cdot 10^4$  Па і температурі  $0^\circ\text{C}$ .

**Відповідь:**  $U = 147 \text{ Дж}.$

**1.13** На деякій планеті 80% маси атмосфери складає кисень, а 20% – неон. Визначте середню молярну масу атмосфери планети.

**Відповідь:**  $\mu_c = \frac{5\mu_1\mu_2}{4\mu_2 + \mu_1} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль)}.$

**1.14** Встановіть зв'язок між тиском, температурою, об'ємом кіломоля в критичній точці газу, що підкорюється рівнянню Ван-дер-Ваальса. Обрахувати термічний коефіцієнт для цього рівняння і порівняйте його з експериментальними даними (середнє значення  $s_e$  для газів дорівнює 3,7).

**Відповідь:**  $s \approx 2,67$ .

**1.15** Відшукайте критичний коефіцієнт  $s = \frac{RT_k}{p_k V_k}$  для другого рівняння

стану Дітерічі  $\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$  і порівняйте отриманий результат з експериментальною величиною, яка для газів належить інтервалу  $3,5 < s_e \leq 3,95$ .

**Відповідь:**  $s = 3,75$ .

**1.16** Відшукайте густину гелію в критичному стані, вважаючи, що для нього справджується рівняння Ван-дер-Ваальса, а критичні параметри набувають наступних значень: температура 5,2 К, тиск  $0,23 \cdot 10^6$  Па.

**Відповідь:**  $\rho_k = 57$  кг/м<sup>3</sup>.

**1.17** Відшукайте критичну температуру і критичний тиск для кисню. Сталі в рівнянні Ван-дер-Ваальса  $a = 1,35 \cdot 10^5$  (Н·м<sup>4</sup>)/кмоль<sup>2</sup>,  $b = 3,16 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кмоль.

**Відповідь:**  $T_k \approx 154$  К,  $p_k \approx 50$  атм.

**1.18** Посуд об'ємом  $10^{-3}$  м<sup>3</sup> повинен бути наповнений водою з температурою 18 °С з таким розрахунком, що під час нагрівання води в даному посуді (попередньо з нього відкачали повітря і запаляли) до критичної температури в останньому встановився критичний тиск. Вважаючи, що стан води у посудині описується рівнянням Ван-дер-Ваальса, відшукайте, який об'єм потрібно налити в посуд, якщо відомо, що критична температура води 647 К, критичний тиск  $2,2 \cdot 10^7$  Па, молярна маса 18 г/моль, густина при 18 °С рівна 1 г/см<sup>3</sup>.

**Відповідь:**  $V_2 \approx 0,2$  л.

**1.19** Використовуючи критичні параметри як одиниці вимірювання тиску, об'єму і температури, отримують приведені змінні

$\varphi = \frac{V}{V_k}$ ,  $\tau = \frac{T}{T_k}$ ,  $\pi = \frac{p}{p_k}$ . Відшукайте рівняння стану Ван-дер-Ваальса в цих змінних.

**Відповідь:**  $\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau.$

**1. 20** Відшукайте у скільки разів тиск газу, стан якого описується рівнянням Ван-дер-Ваальса, більший за його критичний тиск, якщо відомо, що об'єм і температура газу удвічі більші за критичні значення цих величин.

**Відповідь:**  $\frac{P}{P_k} = 2,45.$

**1. 21** Отримайте приведені рівняння стану для речовин, що підкоряються першому рівнянню Дітерічі  $p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}$  якщо його критичні параметри відповідно рівні  $T_k = \frac{a}{4Rb}$ ,  $V_k = 2b$ ,  $p_k = \frac{a}{4e^2b^2}$ .

**Відповідь:**  $\pi(2\varphi - 1) = \tau e^{2\left(1 - \frac{1}{\varphi}\right)}.$

**1. 22** Отримайте приведені рівняння стану речовини, для якого справджується друге рівняння стану Дітерічі  $\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$  з критичними параметрами  $T_k = \frac{15ab}{4R(4b)^{5/3}}$ ,  $V_k = 4b$ ,  $p_k = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}$ .

**Відповідь:**  $\left(\pi + 4\varphi^{-5/3}\right)(4\varphi - 1) = 15\tau.$

**1. 23** Запишіть приведені рівняння стану для речовин, які підкоряються рівнянню стану Бертло. Критичні параметри цього рівняння:

$T_k = \frac{8a}{27Rb}$ ,  $V_k = 3b$ ,  $p_k^2 = \frac{Ra}{216b^3}.$

**Відповідь:**  $\left(\pi + 3\tau^{-1}\varphi^{-2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau.$

**1. 24** Покажіть, що у всіх випадках, коли об'єм газу завеликий у порівнянні із його критичним об'ємом, термічне рівняння стану Ван-дер-Ваальса переходить в рівняння Клайперона-Менделєєва.

**1. 25** Покажіть, що за великих об'ємів рівняння стану Дітерічі  $p(V - b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}}$  переходить в рівняння Ван-дер-Ваальса.

**1. 26** Рівняння стану можна записати у віріальному вигляді



$$pV = RT \left( 1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right),$$

де  $A, B, C, \dots$  – функції температури, які називають відповідно першим, другим і ін. віріальними коефіцієнтами. Відшукати значення першого й другого віріальних коефіцієнтів газу Ван-дер-Ваальса та температуру, за якої перший коефіцієнт дорівнює нулю (точка Бойля).

**Відповідь:**  $T_B = \frac{a}{Rb}$ .

**1.27** Покажіть, що для речовин, що підкорюються одному й тому ж закону відповідних станів, коефіцієнти об'ємного розширення обернено пропорційні критичним температурам.

**1.28** Покажіть, що для речовин, що підкорюються одному й тому ж закону відповідних станів, коефіцієнти ізотермічного стиску обернено пропорційні критичним тискам цих речовин.

**1.29** Відшукайте коефіцієнти об'ємного розширення  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  і

ізотермічного стиску  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  для ідеального газу за нормальних умов.

**Відповідь:**  $\alpha = 0,00366 \text{ град}^{-1}$ ,  $\beta = 0,987 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ .

**1.30** Відшукайте коефіцієнти об'ємного розширення і ізотермічного стиску для газу, стан якого описується: а) рівнянням Ван-дер-Ваальса; б) рівнянням Бертло  $\left( p + \frac{a}{TV^2} \right) (V - b) = RT$ .

**Відповідь:** а)  $\alpha = \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \left[ 1 - \frac{2a}{TRV} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2 \right]^{-1}$ ,  $\beta = \frac{\left( 1 - \frac{b}{V} \right) \frac{1}{p}}{1 - \frac{a}{pV^2} \left( 1 - \frac{2b}{V} \right)}$ ,

б)  $\alpha = \frac{1 - \frac{b}{V} + \frac{a}{RVT^2} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2}{1 - \frac{2a}{RVT^2} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2} \cdot \frac{1}{T}$ ,  $\beta = \frac{\left( 1 - \frac{b}{V} \right) \frac{1}{p}}{1 - \frac{a}{pTV^2} \left( 1 - \frac{2b}{V} \right)}$ .

**1. 31** Для простої системи встановіть зв'язок між коефіцієнтом об'ємного розширення, коефіцієнтом ізотермічного стиску і термічним коефіцієнтом тиску.

**Відповідь:**  $\alpha = \gamma\beta p$ .

## 2. Внутрішня енергія, робота і кількість теплоти.

Перший початок термодинаміки встановлює, що внутрішня енергія є однозначною функцією стану

$$U = U(T, a_1, a_2, \dots, a_{f-1}) \quad (1)$$

змінюється лише під впливом зовнішньої дії і володіє всіма властивостями повного диференціалу  $dU$ , тобто

$$\int_A^B dU = U_B - U_A; \oint dU = 0. \quad (2)$$

Рівняння (1) зазвичай називають калоричним рівнянням стану. Для простої системи воно має вигляд:

$$U = U(T, V). \quad (3)$$

Для *ідеального газу* одне із калоричних рівнянь має вигляд:

$$dU = C_V dT; U = \int C_V dT. \quad (4)$$

Перший початок термодинаміки як закон збереження і перетворення енергії встановлює зв'язок між зміною внутрішньої енергії  $\Delta U$  системи, кількістю поглинутої системою теплоти  $Q$  і роботою  $A$ , яку здійснює система в розглядуваному процесі.

Для процесу, що супроводжується кінцевою зміною параметрів, перший закон термодинаміки записують у вигляді:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A. \quad (5)$$

Рівняння, що зображає перший закон термодинаміки для елементарного (нескінчено малого) процесу, має вигляд:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (6)$$

де  $\delta Q$  – поглинута системою елементарна кількість теплоти;  $dU$  – зміна внутрішньої енергії, що є повним диференціалом;  $\delta A$  – елементарна робота системи, що може бути розрахованою через узагальнені сили  $F_i$  і диференціали зовнішніх параметрів  $da_i$  за формулою:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n F_i da_i. \quad (7)$$

Для простої системи елементарна робота дорівнює:

$$\delta A = p dV \quad (8)$$

$i$  є функцією процесу і не володіє властивостями повного диференціалу, тобто

$$\int_1^2 \delta A = A_{21}; \oint \delta A \neq 0. \quad (9)$$

Важливе значення для термодинамічних досліджень властивостей системи мають теплоємності  $C$ :

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (10)$$

Теплоємність при різних шляхах переходу може бути різною і залежить від характеру процесу. Тому  $Q$  теж залежить є функцією процесу системи, тобто

$$\int_1^2 \delta Q = Q_{21}; \oint \delta Q \neq 0. \quad (11)$$

Зв'язок між термічним і калоричним рівняннями стану має вигляд:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (12)$$

і для ідеального газу може бути спрощеним за рахунок виконання закону Джоуля:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (13)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.8.** Відшукати елементарну роботу поляризації діелектрика, що пов'язана з рухом зарядів, які створюють поле.

**Розв'язок:**

Розглянемо систему, що складається з плоского конденсатора, у якого простір між обкладинками заповнений діелектриком. З'єднаємо обкладинки провідником і дамо нескінченно малому заряду перейти з однієї пластини на іншу. При цьому буде виконано роботу з переміщення заряду:  $\delta A = -\Delta\phi dq$  з урахуванням того, що  $\Delta\phi = El$ , де  $E$  – напруженість поля,  $l$  – відстань між обкладинками конденсатора. Нехай заряд конденсатора буде рівним  $q$ , а площа обкладинок –  $S$ , тоді електрична індукція буде дорівнює  $D = \sigma = \frac{q}{S}$ . При зміні

заряду змінюються і індукція  $dD = \frac{dq}{S}$ . Звідки випливає, що  $\delta A = -lSEdD$ .

Робота, віднесена до одиниці об'єму діелектрика, дорівнює  $\delta A = -EdD$ . Узагальнення формули на довільний неоднорідних простір є  $\delta A = -\vec{E}d\vec{D}$ .

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

**Приклад 1.9.** Показати, що у загальному випадку елементарна робота не є повним диференціалом.

**Розв'язок:**

Диференціал довільної функції двох змінних  $df = adx + bdy$  повний, якщо виконується умова  $\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$ . Стан простої системи описується об'ємом  $V$  і температурою  $T$ , тому якби елементарна робота була повним диференціалом, вона мала б вигляд  $\delta A = pdV + adT$ , де  $a$  – деяка функція. Оскільки доданок  $adT$  відсутній, тобто  $a=0$ , повинна виконуватися умова  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_T = 0$ , з якої випливає, що  $p \neq p(T)$ . Це суперечить другому постулату термодинаміки, згідно з яким  $p = p(V, T)$ . Отже в загальному випадку  $\delta A$  не є повним диференціалом.

**Приклад 1.10.** Відшукати роботу одного моля ідеального газу в ізотермічному процесі.

**Розв'язок:**

Робота газу обчислюється за формулою

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

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

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

**Відповідь:**  $A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

**Приклад 1.11.** Показати, що елементарна кількість теплоти  $\delta Q$  не є повним диференціалом.

**Розв'язок:**

В диференціальній формі перший закон термодинаміки має вигляд:

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Оскільки  $\delta A$  не є повним диференціалом, то й  $\delta Q$  – неповний диференціал. Для того, щоб переконатися в цьому безпосередньо, врахуємо, що для простої системи

$$\delta A = pdV,$$

а

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

тому

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

Якби  $\delta Q$  було б повним диференціалом, тоді виконувалась б умова:

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

тобто  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$ , що суперечить другому закону термодинаміки.

**Приклад 1.12.** Обрахувати роботу випаровування 1 моля води за температури  $100^\circ\text{C}$  та нормального атмосферного тиску, якщо питомі об'єми води і пари дорівнюють відповідно  $1 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$  і  $1674 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ .

**Розв'язок:**

Випаровування відбувається ізобарно, тому  $A = p(V_2 - V_1)$ . Позначимо питомі об'єми води та пари як  $V_{01}$  і  $V_{02}$ , тому  $V_1 = mV_{01}$ ,  $V_2 = mV_{02}$ , а отже,  $A = mp(V_{02} - V_{01})$ . Оскільки  $V_{02} \gg V_{01}$ , запишемо  $A = mpV_{02}$ . За умови робочою речовиною є вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ), маса якої для 1 моля  $m=0,018$  кг, а тиск –  $p=10^5$  Па, тобто остаточно матимемо  $A=0,018 \cdot 10^5 \cdot 1674 \cdot 10^{-3}=3000$  Дж.

**Відповідь:**  $A = 3$  кДж.

**Приклад 1.13.** Яка частка кількості теплоти, витраченої на утворення водяної пари (попередньої задачі) за температури  $100^\circ\text{C}$  та нормального атмосферного тиску, йде на виконання роботи?

**Розв'язок:**

Для випаровування маси  $m$  води потрібна кількість теплоти  $Q = mr$ , де  $r$  – питома теплота пароутворення. При цьому виконується робота  $A = mpV_{02}$

(дивись попередню задачу), тому  $\frac{A}{Q} = \frac{pV_{02}}{r} = \frac{10^5 \cdot 1,674}{2,26 \cdot 10^6} = 0,074$ .

**Відповідь:**  $\frac{A}{Q} = 7,4\%$ .

**Приклад 1.14.** Відшукати роботу реального газу під час його ізотермічного розширення.

**Розв'язок:**

Для реального газу (Ван-дер-Ваальса)  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ , тому робота 1 моля газу дорівнює:

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

**Відповідь:**  $A = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$

**Задачі для розв'язку:**

**1.32** Ідеальний газ, що займає об'єм  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  і перебуває під тиском  $2 \cdot 10^5 \text{ Па}$  при температурі  $290 \text{ К}$ , був нагрітий при постійному об'ємі, а потім розширився ізобарично. Робота розширення газу при цьому стала рівною  $200 \text{ Дж}$ . На скільки нагрівся газ в ізобаричному процесі?

**Відповідь:**  $\Delta t = \frac{AT_0}{p_0V_0} \approx 58^\circ \text{С}$ .

**1.33** Двохатомному ідеальному газу надають  $500 \text{ кал}$  тепла, при цьому газ розширюється ізобарично. Відшукати роботу з розширення газу.

**Відповідь:**  $A \approx 600 \text{ Дж}$ .

**1.34** Відшукати роботу, що виконує моль газу при ізотермічному розширенні газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ , якщо стан газу описується:  
а) рівнянням Клапейрона-Менделєєва; б) рівнянням Ван-дер-Ваальса.

**Відповідь:** а)  $A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ; б)  $A = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$

**1.35** Є один кіломоль ідеального газу за нормальних умов ( $V_0 = 22,414 \text{ м}^3$ ,  $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ). Відшукати роботу, яку необхідно виконати для стиску цього газу до об'єму  $V_1 = \frac{1}{2} V_0$ , вважаючи, що процес відбувається за законом Бойля-Маріотта.

**Відповідь:**  $A \approx 1573,5 \text{ кДж}$ .

**1.36** Відшукати, яка кількість теплоти необхідна для нагрівання  $1 \text{ м}^3$  повітря від  $273$  до  $274 \text{ К}$  при постійному об'ємі, якщо початковий тиск

$1,013 \cdot 10^5$  Па, густина повітря за нормальних умов  $\rho_0 = 1,29$  кг/м<sup>3</sup>,  $\gamma = 1,4$ ,  $C_p = 0,273$  ккал/(кг·°С).

**Відповідь:**  $Q = 0,217$  ккал.

**1.37** Під час адіабатичного стиску одного кіломоля ідеального двохатомного газу була виконана робота 146 кДж. На скільки збільшилась температура газу під час стиску?

**Відповідь:**  $\Delta t = \frac{1}{R}(-1 + \gamma)A \approx 7^\circ \text{C}$ .

**1.38** Відшукайте роботу, яку виконує ідеальний газ при політропному розширенні ідеального газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ , якщо початковий тиск газу  $p_1$ .

**Відповідь:**  $A = \frac{1}{n-1} p_1 V_1^n \left( \frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$ .

**1.39** При ізобаричному розширенні одного моля одноатомного ідеального газу йому було надано 600 кал теплоти. У скільки разів збільшиться об'єм газу, якщо його початкова температура була 300 К і молярна теплоємність  $C_p = 5$  кал/(кг·°С)?

**Відповідь:**  $\frac{V_2}{V_1} \approx 1,4$ .

**1.40** Відшукайте кількість теплоти, що виділяється при ізотеричному стиску 2 кг азоту від нормального тиску до тиску  $6,078 \cdot 10^5$  Па. Температура азоту 300 К; газ вважати ідеальним.

**Відповідь:**  $Q = 76,2$  ккал.

**1.41** Відшукайте роботу, яку виконує деяка маса газу оксигену в процесі політропного розширення, коли тиск і об'єм змінюються від  $p_1 = 4,052 \cdot 10^5$  Па,  $V_1 = 10^{-3}$  м<sup>3</sup> до  $p_2 = 1,013 \cdot 10^5$  Па,  $V_2 = 2 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>.

**Відповідь:**  $A = 202,6$  Дж,  $Q = -70$  кал.

**1.42** Емпірична формула, що показує залежність молярної теплоємності  $C_p$  від температури для вуглекисню в температурному інтервалі між  $t_1 = -75^\circ \text{C}$  і  $t_2 = 20^\circ \text{C}$  має вигляд:  $C_p = (8,71 + 6,6 \cdot 10^{-3} t - 2,2 \cdot 10^{-6} t^2) \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot ^\circ \text{C}}$ . Вважаючи

вірним для вуглекисню співвідношення:  $C_p - C_v = R$  і  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ , відшукати приріст внутрішньої енергії під час нагрівання вуглекисню від  $t_1$  до  $t_2$ .

**Відповідь:**  $\Delta U \approx 621 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ .

**1.43** Повітря об'ємом  $0,7 \text{ м}^3$ , тискові  $1,46 \cdot 10^5 \text{ Па}$  і температурі  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  нагрівається при постійному тиску до  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ . Відшукайте зміну внутрішньої енергії, роботу, кількість поглинутої повітрям теплоти, вважаючи його ідеальним газом, що має  $c_p = 0,24 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$ .

**Відповідь:**  $A \approx 5,2 \cdot 10^4 \text{ Дж}$ ,  $\Delta U = 30,8 \text{ ккал}$ ,  $Q = 43,2 \text{ ккал}$ .

**1.44** Отримайте вираз для внутрішньої енергії газу Ван-дер-Ваальса, вважаючи теплоємність  $C_V$  такою, що не залежить від температури, використавши співвідношення зв'язку між термічним й калориметричним рівняннями стану  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ .

**Відповідь:**  $U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} + U_0$ .

**1.45** Один кіломоль азоту адіабатично розширюється у вакуум від об'єму  $1 \text{ м}^3$  до  $10 \text{ м}^3$ . Як зміниться температура у такому процесі, якщо постійна  $a$  в рівнянні Ван-дер-Ваальса для азоту дорівнює  $1,36 \cdot 10^5 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{кмоль}^2}$ , теплоємність

$C_V = 2,08 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{ }^\circ\text{C}}$  і не залежить від температури й об'єму?

**Відповідь:**  $\Delta T \approx -5,88 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**1.46** Яку кількість теплоти потрібно надати одному молю газу Ван-дер-Ваальса з постійною теплоємністю  $C_V$ , щоб при розширенні у вакуум від об'єму  $V_1$  до  $V_2$  його температура залишалась незмінною?

**Відповідь:**  $Q = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$ .

**1.47** Яку роботу виконує один моль газу Ван-дер-Ваальса в адіабатичному процесі, коли його об'єм змінюється від  $V_1$  до  $V_2$ ? Початкова температура  $T_1$ , теплоємність  $C_V$  не залежить від температури й об'єму.

**Відповідь:**  $A = a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - C_V(T_2 - T_1)$ ,  $T_2 = T_1\left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right)^{\frac{C_V}{R}}$ .



**1. 48** Відшукати вираз для внутрішньої енергії високотемпературної розрідженої плазми, що займає об'єм  $V$ , і складається з електронів однозарядних іонів, якщо  $C_V = 3Nk + \frac{a}{2\sqrt{VT^3}}$  і  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{2\sqrt{V^3T}}$  ( $a = \text{const}, k$  – стала Больцмана).

**Відповідь:** 
$$U = 3NkT - Ne^2 \sqrt{\frac{2e^2 N}{\epsilon_0 V k T}}.$$

**1. 49** Розрахувати роботу, зміну внутрішньої енергії, поглинуту теплоту для повітря масою 0,5 кг, що здійснює політропний процес розширення з показником політропи  $n=1,5$ , якщо його початкова температура 150 °С, кінцева – 50°С і  $c_V = 0,17 \frac{\text{кал}}{\text{кг}\cdot^\circ\text{C}}$ .

**Відповідь:**  $A = 2,85 \cdot 10^4 \text{ Дж}, \Delta U = -8,5 \text{ ккал}, Q = -1,7 \text{ ккал}.$

**1. 50** Відшукайте зміну внутрішньої енергії одного кіломоля ідеального газу під час політропічного розширення, що описується рівнянням  $pV^n = \text{const}$  від  $V_1$  до  $V_2$ . Розгляньте частинні випадки ізотермічного та адіабатного процесів.

**Відповідь:** при ізотермічному процесі  $\Delta U = 0$ , при адіабатному процесі

$$\Delta U = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right].$$

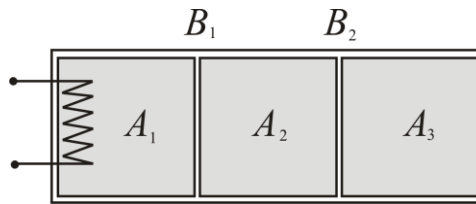
**1. 51** Дві посудини з рівними об'ємами  $10^{-3} \text{ м}^3$  з'єднані трубкою з краном. В одному об'ємі знаходиться азот під тиском  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , а в іншому – вакуум. Вважаючи, що газ описується рівнянням Ван-дер-Ваальса, а стінки посудин та трубки адіабатично ізольовані, відшукайте зміну температури після того як кран відкрили. Початкова температура 290 К, постійна з рівняння Ван-дер-

Ваальса  $a = 1,36 \cdot 10^5 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{кмоль}^2}$ .

**Відповідь:**  $\Delta T \approx -0,136 \text{ }^\circ\text{C}.$

**1. 52** Циліндр з адіабатними стінками розділений на три відділення  $A_1, A_2, A_3$ , тепло ізолюючим поршнем  $B_1$  і теплопроникним поршнем  $B_2$ . Поршні можуть рухатися вздовж циліндра без тертя. В кожній частині циліндра знаходиться 0,1 моль ідеального двохатомного газу. З початку тиск в усіх трьох частинах був  $10^5 \text{ Па}$  і температура 300 К. Потім газ у відділенні  $A_1$  повільно нагрівається до тих пір поки температура у відділенні  $A_3$  не стане рівною 340 К. Відшукати тиск, температуру, об'єм, зміну внутрішньої енергії газів в

кінцевому стані для кожного відділення, а також повну енергію, яка була надана газу у відділення  $A_1$  під час нагрівання.



Циліндр з газом розділений перегородками  $B_1, B_2$  на три частини  $A_1, A_2, A_3$ .

**Відповідь:**  $V_1 = V_2 = 1,823 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ,  $p_2 = p_3 = 1,551 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $V_1 = 3,837 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ,  
 $T_1 = 716 \text{ К}$ ,  $\Delta U_1 = 862,2 \text{ Дж}$ ,  $\Delta U_2 = \Delta U_3 = 83,1 \text{ Дж}$ ,  $\Delta U = 1028,4 \text{ Дж}$ .

**1. 53** Використовуючи закон розподілу енергії за ступеням вільності, відшукати внутрішню енергію 2 л водню і 3 л вуглекисню при тискові  $10^5 \text{ Па}$ .

**Відповідь:**  $\Delta U_{\text{H}_2} = 490 \text{ Дж}$ ,  $\Delta U_{\text{CO}_2} = 882 \text{ Дж}$ .

### 3. Теплоємність. Політропічні процеси.

Теплоємність – калорична властивість системи. Вона визначає кількість теплоти, яку потрібно витратити для зміни температури системи на  $1^\circ\text{C}$  (або  $1 \text{ К}$ ). Тому:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1)$$

Теплоємність залежить від способу теплообміну і є функцією процесу. Чисельно величина  $C$  змінюється в межах від  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Найбільше практичне значення мають теплоємності  $C_p$  і  $C_v$ .

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}. \quad (2)$$

Також дуже часто використовують питомі значення цієї величини, наприклад, *питому теплоємність*:

$$c = \frac{C}{m}; \quad (3)$$

або *молярну теплоємність*:

$$C_v = \frac{C}{\nu} = c\nu. \quad (4)$$

Зв'язок між теплоємностями  $C_p$  і  $C_v$  для простої системи має вигляд:

$$C_p - C_v = \left( \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (5)$$

Процес, що відбувається в термодинамічній системі при сталій теплоємності, називають *політропічним*. Диференціальне рівняння політропи для простої системи у змінних  $T$  і  $V$  має вигляд:

$$dT + \frac{C - C_V}{C - C_p} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0, \quad (6)$$

де

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} = n \quad (7)$$

і показник політропи.

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.15.** Відшукати рівняння адіабати для ідеального газу.

*Розв'язок:*

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

$$C_V dT + pdV = 0.$$

Оскільки  $p = \frac{RT}{V}$ , тому попереднє рівняння набуває вигляду

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0.$$

Використовуючи рівняння Майєра  $C_p - C_V = R$ , отримане співвідношення матиме вигляд

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

де  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  – показник адіабати. Інтегруючи отримане рівняння, знаходимо

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

Враховуючи термічне рівняння:  $T = \frac{pV}{R}$ , остаточно отримуємо рівняння адіабати:  $pV^\gamma = \text{const}$ .

**Відповідь:**  $pV^\gamma = \text{const}$ .

**Приклад 1.16.** Відшукати зв'язок між теплоємністю при сталому об'ємові і теплоємністю при сталому тискові для будь-якої системи.

*Розв'язок:*

Згідно першого початку термодинаміки

$$\delta Q = dU + pdV$$

або

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

При ізохоричному процесі маємо:

$$C_V dT_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_V.$$

Звідки

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

При ізобаричному процесі

$$C_p dT_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_p + pdV_p.$$

Звідки

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

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

**Приклад 1.17.** Відшукати роботу ідеального газу у випадку адіабатичного процесу.

**Розв'язок:**

За адіабатичного процесу  $\delta Q=0$ , тому згідно з першим законом термодинаміки  $\delta A = -dU$ .

Для ідеального газу

$$dU = C_V dT,$$

отже,

$$\delta A = -C_V dT \text{ і } A = C_V (T_1 - T_2).$$

Враховуючи, що  $R = C_p - C_V = C_V(\gamma - 1)$  та формулу

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

можна записати

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

**Відповідь:**  $A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right).$

**Приклад 1.18.** Довести, що  $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$ .

**Розв'язок:**

Запишемо теплоємність  $C(T)$  у вигляді степеневого ряду:

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

Тоді

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

Неважко переконатись, що для забезпечення умови  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$  слід покласти  $C_0 \equiv 0$ , тоді  $C(T) = C_1 T + C_2 T^2 + \dots$ , отже,  $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$ .

**Приклад 1.19.** Показати, що для речовин, у яких тиск є лінійною функцією температури, теплоємність при сталому об'ємі не залежить від об'єму.

**Розв'язок:**

З виразу диференціалу ентропії

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV}{T}$$

знаходимо, що

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

Звідки видно, що якщо  $p$  лінійно залежить від температури  $T$ , тоді  $\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0$ , тобто  $C_V$  не залежить від об'єму. Така функціональна особливість для ідеального газу і газу Ван-дер-Ваальса є спільною, оскільки в обох випадках тиск є лінійною функцією температури. Але відмінності все ж є – у газу Ван-дер-Ваальса  $C_p$  є функціонально залежною від об'єму.

**Задачі для розв'язку:**

**1. 54** Користуючись першим початком термодинаміки, відшукайте загальний вираз зв'язку для  $C_p - C_V$  фізично однорідної і ізотропної системи.

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

**1. 55** Чому дорівнює відношення  $\frac{c_p}{c_v}$  для газової суміші, що складається з двох кіломолів гелію та 0,5 кіломолів кисню?

**Відповідь:**  $\frac{c_p}{c_v} = \frac{27}{17} \approx 1,6$ .

**1. 56** Процес розширення ідеального двохатомного газу проходить по політропі з показником  $n=1,32$ . Відшукайте співвідношення між виконаною газом роботою та поглинутим теплом.

**Відповідь:**  $\frac{A}{Q} = 5$ .

**1. 57** Повітря стискується за політропою, що описується рівнянням  $pV^{1,45} = \text{const}$ . Як при цьому буде змінюватись його температура?

**Відповідь:** Температура збільшиться.

**1. 58** Одноатомний газ стискується за політропою, що описується рівнянням  $pV^2 = \text{const}$ . Відшукайте молярну теплоємність газу і залежність температури від тиску.

**Відповідь:**  $C = \frac{1}{3}C_v, p = aT^2 (a = \text{const})$ .

**1. 59** В процесі політропного розширення ідеальний газ отримує 10 ккал теплоти. Обрахуйте показник політропи і зміну внутрішньої енергії, якщо об'єм газу збільшився в 10 разів, а тиск зменшився у 8 разів ( $\gamma=1,4$ ).

**Відповідь:**  $n = 0,9; \Delta U \approx 8,4 \cdot 10^3$  Дж.

**1. 60** Ідеальний газ розширюється політропічно з показником політропи  $n=0,8$ . Відшукати молярну теплоємність і частку теплоти, що йде на збільшення внутрішньої енергії. Як при цьому змінюється температура, якщо  $\gamma=1,4$ .

**Відповідь:**  $C = 3C_v, \frac{\Delta U}{Q} = \frac{1}{3}$ .

**1. 61** Визначити питомі теплоємності  $C_p, C_v$  деякого двохатомного газу, якщо відомо, що маса одного кіломоля газу дорівнює 30 кг, а відношення його теплоємностей при сталому тиску до сталого об'єму дорівнює 1,4.

**Відповідь:**  $C_p = 0,97 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}, C_v = 0,69 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}}$ .

**1. 62** Відшукати різницю молярних теплоємностей  $C_p, C_V$  газу Ван-дер-

Ваальса, якщо відомо, що  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ .

**Відповідь:**  $C_p - C_V = \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ .

**1. 63** Відшукати молярну теплоємність ідеального газу в процесі  $p = aV$ , де  $a = \text{const}$ . Теплоємність при сталому об'ємі не залежить від температури і об'єму.

**Відповідь:**  $C = \frac{1}{2}(\gamma + 1)C_V$ .

**1. 64** Визначити, користуючись класичними уявленнями, питому теплоємність кисню при постійному тискові за умови, що температура газу є досить високою.

**Відповідь:**  $C_p = 0,909 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ .

**1. 65** Відбувається адіабатичне розширення гелію, який має початкову температуру 400 К і об'єм 10 л, у процесі розширення тиск спадає від  $5 \cdot 10^6$  до  $2 \cdot 10^5$  Па. Відшукати об'єм та температуру гелію у кінцевому стані.

**Відповідь:**  $V = 69$  л;  $T = 110,4$  К.

**1. 66** Відбувається політропне розширення газу з показником політропи  $n=2$ . Перед початком процесу температура, тиск і об'єм газу – 350 К,  $19,6 \cdot 10^5$  Па і 5 л, газ розширюється й у кінцевому стані має тиск рівний  $1,96 \cdot 10^5$  Па. Відшукати об'єм і температуру у кінцевому стані досліджуваного газу.

**Відповідь:**  $T=15,8$  л;  $V=110,6$  К.

**1. 67** Один кіломоль ідеального газу за нормальних умов, стискається в політропному процесі з показником політропи  $n=1,25$  до об'єму у двічі меншого за початковий. Який тиск і температура буде наприкінці процесу?

**Відповідь:**  $p=2,33 \cdot 10^5$  Па;  $T=324,8$  К.

**1. 68** Ідеальний газ стискається так, що його внутрішня енергія не змінюється. Відшукати його молярну теплоємність.

**Відповідь:**  $C = -C_V$ .

**1. 69** Процес, в якому теплоємність не змінюється, називають політропним. Відшукати рівняння політропи в змінних  $p$  і  $V$  для ідеального газу.

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

**1.70** Відшукати роботу політропного процесу.

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

**1.71** Згідно механічних уявлень швидкість звуку в однорідному середовищі дорівнює  $v = \sqrt{\varepsilon/\rho}$ , де  $\varepsilon$  – модуль пружності,  $\rho$  – густина середовища. Відшукати швидкість звуку в ідеальному газі. Розрідження і стиснення газу при поширенні звукової хвилі вважати адіабатним.

**Відповідь:**  $v_{\text{ir}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}, \gamma = \frac{C_p}{C_V}$ .

**1.72** Відшукати різницю  $C_p - C_V$  для газу Ван-дер-Ваальса.

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

**1.73** Відшукати різницю  $C_E - C_\lambda$  між теплоємностями при сталій нарузі і при сталій деформації для твердого пружного стержня.

**Відповідь:**  $C_E - C_\lambda = -TSl \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_\lambda \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_E$ .

**1.74** Відшукати різницю  $C_f - C_l$  між теплоємностями при сталому натягу і сталій довжині гумового джгута, термічне рівняння стану якого має вигляд

$$f = CT \left[ \frac{l}{l_0} - \left( \frac{l}{l_0} \right)^2 \right]$$

де,  $f$  – натяг,  $C = \text{const} > 0$ ,  $l$  – довжина. Показати, що внутрішня енергія такої гуми, залежить тільки від температури і що під час розтягу вона не нагрівається.



$$\text{Відповідь: } C_f - C_l = Cl_0 \frac{\left[ \frac{l}{l_0} + \left( \frac{l}{l_0} \right)^2 \right]^2}{1 + 2 \left( \frac{l_0}{l} \right)^3}, \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = -T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l + f = 0,$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial l} \right)_S = \frac{f}{C_l} > 0.$$

**1.75** Відшукати питомі теплоємності при сталому об'ємі і сталому тискові для кисню, якщо його молярна теплоємність при сталому об'ємі наближено дорівнює  $20,8 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$ .

$$\text{Відповідь: } c_p = 910 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, c_v = 650 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

**1.76** Відшукати питомі теплоємності  $C_V$  і  $C_p$  для гелію, використовуючи відоме значення молярної теплоємності при сталому об'ємі для одноатомних газів.

$$\text{Відповідь: } c_p \approx 5,19 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, c_v \approx 3,12 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

**1.77** Відшукати питомі теплоємності  $C_V$  і  $C_p$  деякого двоатомного газу, якщо відомо, що маса одного кіломоля газу дорівнює 30 кг, а відношення теплоємності при сталому тискові до теплоємності при сталому об'ємі є 1,4.

$$\text{Відповідь: } c_p = 0,69 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, c_v = 0,97 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

**1.78** Відшукати питому теплоємність при сталому тискові газової суміші, що складається з трьох кіломолів кисню і двох кіломолів азоту.

$$\text{Відповідь: } c_p = 1,034 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}.$$

**1.79** Теплоізольована посудина розділена навпіл тонкою непроникною перегородкою. В одній половині посудини знаходиться гелій при температурі  $T_1$  і тиску  $p_1$ , в іншій – вуглекислий газ температури  $T_2$  і тиску  $p_2$ . Якою буде рівноважна температура суміші, коли прибрати перегородку?

$$\text{Відповідь: } T = \frac{(p_1 + p_2)T_1T_2}{p_1T_2 + 2p_2T_1}.$$

**1.80** Поршневым повітряним насосом відкачують газ із посудини, об'ємом  $V$ . За один цикл (хід поршня) насос захоплює об'єм  $\Delta V$ . За яку

кількість циклів тиск в посудині зменшиться в  $k$  разів? Процес вважати ізотермічним, газ ідеальним.

**Відповідь:** 
$$n = \frac{\ln k}{\ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)}.$$

**1. 81** Для ідеального газу отримати рівняння процесу, теплоємність якого  $C = \alpha T$ , ( $T = \text{const}$ ).

**Відповідь:** 
$$TV^{\gamma-1} e^{-\frac{\alpha T}{C_V}} = \text{const}.$$

**1. 82** Теплоємність ідеального газу, кількість ступенів вільності якого  $i$ , змінюється в залежності від температури за законом  $C = bT^2 + d$ , де  $b$  і  $d$  – деякі константи. Відшукати зв'язок між об'ємом газу і його температурою.

**Відповідь:** 
$$VT^{\frac{i}{2} - \frac{d}{R}} e^{-\frac{bT^2}{2R}} = \text{const}.$$

**1. 83** Ідеальний газ, для якого показник адіабати  $\gamma$ , розширюється так, що тепло, підведене до нього, дорівнює зменшенню його внутрішньої енергії.

Відшукати:

а) молярну теплоємність газу в цьому процесі;

б) рівняння процесу в параметрах  $T, V$ ;

в) роботу, яку виконує 1 моль газу, якщо його об'єм зріс в  $n$  разів?

**Відповідь:** а)  $C_V = -\frac{R}{\gamma-1}$ ; б)  $TV^{\frac{\gamma-1}{2}} = \text{const}$ ; в)  $A_{1,2} = \frac{2RT_1}{\gamma-1} \left(1 - n^{-\frac{\gamma-1}{2}}\right).$

**1. 84** Ідеальний газ з показником адіабати  $\gamma$  розширили згідно закону  $p = \alpha V$ , де  $\alpha = \text{const}$ . Початковий об'єм газу  $V_0$ . Після розширення об'єм зріс в  $n$  разів. Відшукати приріст внутрішньої енергії газу, роботу виконану газом, а також молярну теплоємність газу в цьому процесі.

**Відповідь:** 
$$\Delta U = \frac{n^2-1}{\gamma-1} \alpha V_0^2; A = \frac{n^2-1}{2} \alpha V_0^2; C_V = \frac{R}{2} \cdot \frac{\gamma+1}{\gamma-1}.$$

**1. 85** Ідеальний газ з показником адіабати  $\gamma$  виконує процес, при якому його внутрішня енергія залежить від об'єму згідно закону  $U = bV^\alpha$ , де  $b, \alpha$  – сталі величини. Обчислити роботу, виконану газом, а також тепло, яке потрібно підвести до нього, щоб внутрішня енергія одержала приріст  $\Delta U$ , а також молярну теплоємність газу в цьому процесі.

**Відповідь:** 
$$A = \frac{\gamma-1}{\alpha} \Delta U; Q = \left(\frac{\gamma-1}{\alpha} + 1\right) \Delta U; C = \frac{R}{\gamma-1} + \frac{R}{\alpha}.$$

**1. 86** Ідеальний газ з показником адіабати  $\gamma$  має молярну теплоємність, що при деякому процесі змінюється згідно закону  $C = \frac{\alpha}{T}$ , де  $\alpha$  – стала величина. Відшукати роботу, яку виконує один моль газу при нагріванні від температури  $T_0$  до температури, що більша від неї в  $n$  разів, а також рівняння процесу в параметрах  $(p, T)$ .

**Відповідь:**  $A = \alpha \ln n - RT_0 \frac{n-1}{\gamma-1}; pV^\gamma e^{\frac{\alpha(\gamma-1)}{pV}} = \text{const.}$

**1. 87** Один моль ідеального газу здійснює процес, при якому його тиск залежить від температури згідно закону  $p = bT^\alpha$ , де  $\alpha, b$  – сталі. Відшукати роботу, яку виконує газ, якщо температура під час процесу зростає на  $\Delta T$ , а також молярну теплоємність газу в цьому процесі. При якому значенні  $\alpha$  теплоємність буде від'ємною?

**Відповідь:**  $A = R(1-\alpha)\Delta T; C = \frac{R}{\gamma-1} + R(1-\alpha); C < 0$ , коли  $\alpha > \frac{\gamma}{\gamma-1}$ .

**1. 88** Один моль ідеального газу, теплоємність якого при сталому тискові дорівнює  $C_p$ , виконує процес згідно закону  $T = T_0 + \alpha V$ , де  $T_0, \alpha = \text{const.}$

Відшукати: а) теплоємність газу як функцію його об'єму; б) надану газу кількість тепла, якщо його об'єм зростає від  $V_1$  до  $V_2$ .

**Відповідь:** а)  $C = C_p + \frac{RT_0}{\alpha V}$ ; б)  $Q = \alpha C_p (V_2 - V_1) + RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

**1. 89** При ізотермічному розширенні водню маси  $m$ , взятого в об'ємі  $V$  при тискові  $p$ , була виконана робота  $A$ . Якими будуть параметри стану, якщо після ізотермічного розширення газ адіабатично стискується до того часу, доки не буде виконана така ж робота, що й при ізотермічному розширенні?

**Відповідь:**  $T_2 = \frac{\mu}{mR} (A(\gamma-1) + pV); V_2 = Ve^{\frac{A}{pV}} \left( 1 + \frac{(\gamma-1)A}{pV} \right)^{\frac{1}{1-\gamma}}$ .

**1. 90** Виходячи з першого початку термодинаміки, отримайте диференціальне рівняння адіабати в змінних  $(V, T)$  для довільної однорідної ізотропної системи.

**Відповідь:**  $dT + \frac{\gamma-1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = 0$ .

**1.91** Використовуючи перший закон термодинаміки, отримайте диференціальне рівняння політропи з теплоємністю  $C$  в змінних  $(V, T)$  для довільної однорідної системи. Отримайте його інтегральний наслідок у випадку ідеального газу.

**Відповідь:**  $TV^{n-1} = \text{const}$ .

#### 4. Коефіцієнт корисної дії теплових двигунів

Коефіцієнтом корисної дії (ККД) теплової машини називають відношення роботи  $A$ , що виконується машиною за цикл, до кількості теплоти  $Q_1$ , що отримує машина від нагрівника

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (1)$$

Для циклу Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (2)$$

де  $Q_2$  – кількість теплоти, що передається за цикл холодильнику. Для оборотного циклу Карно

$$\eta_{\text{об}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3)$$

де  $T_1$  – абсолютна температура нагрівника;  $T_2$  – абсолютна температура холодильника. Згідно теореми Карно

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (4)$$

причому знак « $\leq$ » відноситься до оборотних процесів, а знак нерівності справджується для необоротних.

Інші теплові машини характеризуються своїми коефіцієнтами, які можна порівняти між собою:

Тепловий насос – коефіцієнтом перетворення:

$$\varphi = \frac{Q_1}{A} \geq 1 \quad (\varphi = 0, Q_2 = 0). \quad (5)$$

Холодильник – холодильним коефіцієнтом:

$$\psi = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_1 - A}{A} = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{Q_1}{A} - 1 = \varphi - 1. \quad (6)$$

#### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.20.** В приміщення необхідно підтримувати температуру  $18^\circ\text{C}$  в той час, коли температура навколишнього середовища  $35^\circ\text{C}$ . Відомо, що в приміщенні теплота генерується працюючими агрегатами, електролампами і ін., людьми що перебувають у приміщенні та проникненням енергії ззовні. За рахунок цих факторів потужність генерації теплоти в

приміщенні дорівнює  $P_T=418$  Вт. Якої потужності холодильну машину необхідно використати у приміщенні, щоб забезпечити потрібну температуру, вважаючи, що вона працює з максимально можливим для холодильних машин ефективністю?

***Розв'язок:***

Ефективність холодильної машини характеризується у відповідності з правилами обрахунку холодильного коефіцієнту:

$$\psi = \frac{|Q_2|}{|A|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta} - 1.$$

Згідно з формулою для обрахунку потужності холодильної машини

$$P = \frac{P_T}{\psi}.$$

Отже,

$$\psi = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{291}{17} = 17,1; P = \frac{P_T}{\psi} = 24,2 \text{ Вт.}$$

***Відповідь:***  $\psi = 17,1; P = 24,2$  Вт.

**Приклад 1.21.** В приміщенні необхідно підтримувати температуру  $35^\circ\text{C}$  в той час, коли температура навколишнього повітря  $18^\circ\text{C}$ . Не дивлячись на те, що в приміщенні виділяється теплота агрегатами і ін., втрати теплоти через стінки приміщення великі. Виміряно, що для підтримання температури в приміщенні необхідно підводить теплоту насосом з потужністю  $P_T=418$  Вт. Відшукайте потужність теплового насоса, що діє з максимально можливою ефективністю.

***Розв'язок:***

Ефективність теплового насоса характеризується коефіцієнтом перетворення:

$$\phi = \frac{|Q_1|}{|A|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta}.$$

З іншого боку, згідно з формулою розрахунку потужності теплового насоса

$$P = \frac{P_T}{\phi}.$$

Тому

$$\phi = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{308}{17} = 18,1; P = \frac{P_T}{\phi} = 23,1 \text{ Вт.}$$

***Відповідь:***  $\phi = 18,1; P = 23,1$  Вт.

**Приклад 1.22.** Розглянути роботу циклу, що складається з трьох адіабат ( $A_1A_2$ ,  $A_3A_4$ ,  $A_5A_6$ ) і трьох ізобар ( $A_2A_3$ ,  $A_4A_5$ ,  $A_6A_1$ ), зображених на рисунку. Задано температури  $T_1=T_2=\alpha T_1$ ,  $T_3=T_5=\beta T_1$ ,  $T_4=\delta T_1$ ,  $T_6=\varepsilon T_1$ , де параметри  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  визначаються умовами роботи машини та її конструктивними особливостями. Відшукати відношення між параметрами у випадку, якщо робота на ділянці  $A_3A_4$  дорівнює роботі на ділянці  $A_5A_6$ , і роботу за цикл як функцію параметрів і температури  $T_1$  (число молів робочого газу і молярна теплоємність  $C_p=\text{const}$  відомі). Відшукати умову, за якої робота циклу максимальна коли температури  $T_1$  і  $T_3$  відомі, і визначити ступінь стиску  $p_2/p_1$ . Відшукати ККД циклу.

**Розв'язок:**

Рівність робіт на ділянках  $A_3A_4$  і  $A_5A_6$  у відповідності з формулою для адіабатного розширення газу

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1},$$

можна записати у вигляді

$$\nu C_V \frac{T_4 - T_3}{\gamma - 1} = \nu C_V \frac{T_6 - T_5}{\gamma - 1}.$$

Звідси з урахуванням того, що  $T_3 = T_5$  випливає  $T_4 = T_6$ , тобто  $\delta = \varepsilon$ .

Для адіабат  $A_3A_4$  і  $A_5A_6$

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{\beta}{\delta} \left( \frac{p_3}{p_4} \right)^\gamma, \quad \frac{T_5}{T_6} = \frac{\beta}{\varepsilon} \left( \frac{p_5}{p_6} \right)^\gamma.$$

Якщо  $\delta = \varepsilon$ , тоді

$$\frac{p_3}{p_4} = \frac{p_5}{p_6}.$$

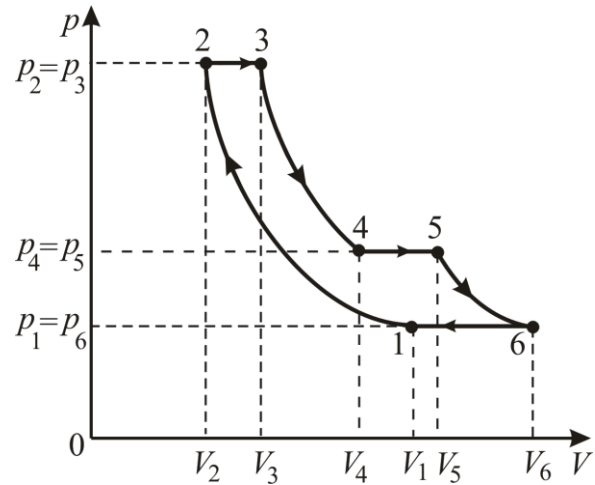
Оскільки  $p_2 = p_3$ ,  $p_4 = p_2$ ,  $p_6 = p_1$ , тому  $\frac{p_2}{p_4} = \frac{p_4}{p_1}$ .

Для адіабати  $A_1A_2$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^\gamma.$$

Але оскільки  $\frac{T_2}{T_1} = \alpha$ , тому  $\frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{p_2}{p_4} \right) \left( \frac{p_4}{p_1} \right) = \left( \frac{p_3}{p_4} \right) \left( \frac{p_5}{p_6} \right)$ , отже,

співвідношення



До прикладу 1.22

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^\gamma \quad (1)$$

можна подати у вигляді

$$\alpha = \left( \frac{p_3}{p_4} \right)^\gamma \left( \frac{p_5}{p_6} \right)^\gamma.$$

Тоді, враховуючи, що

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{\beta}{\delta} \left( \frac{p_3}{p_4} \right)^\gamma, \quad \frac{T_5}{T_6} = \frac{\beta}{\varepsilon} \left( \frac{p_5}{p_6} \right)^\gamma,$$

отримуємо

$$\alpha = \left( \frac{\beta}{\delta} \right) \left( \frac{\beta}{\varepsilon} \right) = \frac{\beta^2}{\delta^2} \quad \text{або} \quad \delta = \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}}.$$

Робота за цикл дорівнює отриманій робочим тілом енергії у формі теплоти:

$$\begin{aligned} A = Q &= \nu C_p (T_3 - T_2) + \nu C_p (T_5 - T_4) + \nu C_p (T_1 - T_6) = \nu C_p T_1 (2\beta + 1 - \alpha - \delta - \varepsilon) = \\ &= \nu C_p T_1 \left( 2\beta + 1 - \alpha - \frac{2\beta}{\sqrt{\alpha}} \right), \end{aligned}$$

де  $\delta = \varepsilon = \frac{\beta}{\sqrt{\alpha}}$ . В цьому співвідношенні  $\beta = T_3/T_1 = \text{const}$  тому максимум

можна відшукати за умови, що  $\frac{dA}{d\alpha} = 0$  або  $\nu C_p T_1 \left( \beta \alpha^{-\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0$ , тобто

досягається коли  $\alpha = \beta^{\frac{2}{3}}$ .

Ступінь стиску визначається з формули (1), тобто

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^\gamma \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \alpha^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

Коефіцієнт корисної дії циклу

$$\eta = \frac{A}{Q^{(+)}}$$

де  $Q^{(+)} = \nu C_p (T_3 - T_2) + \nu C_p (T_5 - T_4) = \nu C_p T_1 (2\beta - \alpha - \delta)$ . Відповідно й

$$\eta = \frac{2\beta \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) + 1 - \alpha}{\beta \left( 2 - \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) - \alpha}.$$

Максимальний ККД досягається за умови  $\alpha = \beta^{\frac{2}{3}}$  і дорівнює

$$\eta_{\max} = \frac{2\alpha^{\frac{3}{2}} - 3\alpha + 1}{2\left(\alpha^{\frac{3}{2}} - \alpha\right)},$$

замінюючи в цій формулі  $\alpha = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ , можна подати ККД циклу як

функцію степеню стиску або відношення температур наприкінці і на початку циклу стиску. Видно, що для його зростання необхідно збільшити  $\alpha$ .

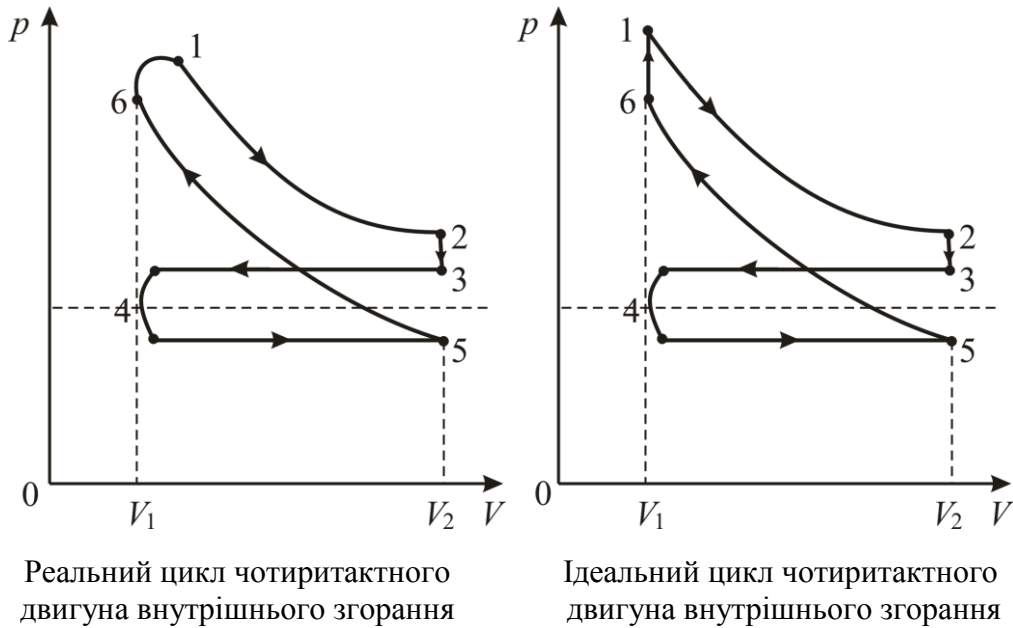
**Відповідь:** 
$$\eta = \frac{2\beta\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right) + 1 - \alpha}{\beta\left(2 - \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\right) - \alpha}.$$

**Приклад 1.23.** Відшукати коефіцієнт корисної дії чотирьохтактного двигуна внутрішнього згорання. Вважати, що суміш повітря з парами бензину і повітря з продуктами згорання з достатньою точністю поведуть себе як ідеальний газ з показником адиабати  $\gamma$ . Схема реально циклу і схема ідеального циклу зображені на малюнку.

**Розв'язок:**

В стані 1 в камері об'єму  $V_1$  наявними є повітря з бензином, після згорання стисненої суміші, газ буде перебувати під великим тиском  $p_1$ . Починається робочий цикл (розширення газу адиабатично 1→2), в процесі якого виконується додатня робота. В стані 2 (нижня «мертва точка») розширення досягає максимуму і поршень знаходиться в крайньому положенні. Об'єм  $V_2$  дорівнює сумі об'ємів камери згорання і циліндра. Після відкриття випускного клапану тиск в циліндрі спадає до, приблизно, атмосферного. В ідеальному циклі вважаємо ці процеси миттєвими. В реальному циклі випускний клапан починає відкриватися раніше досягнення поршнем нижньої «мертвої точки» 2, тому перехід 2→3 не строго ізобарний. На ділянці 3→4 відбувається виштовхування продуктів згорання, що залишилися. В верхній «мертвій точці» 4 закривається випускний клапан. На ділянці 4→5 відбувається всмоктування палива. В точці 5 закривається всмоктувальний клапан і на ділянці 5→6 відбувається всмоктування робочої суміші. В точці 6 суміш загоряється і тиск в камері стиску збільшується до  $p_1$ . В ідеальному циклі вважаємо, що точка 5 співпадає з 3, шлях 3→4 співпадає з 4→5 і ні якої роботи на шляху 3→4→5 не виконується.





До прикладу 1.23

Робота в циклі обчислюється за формулою для адіабатичного процесу:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right],$$

тоді

$$\begin{aligned} A &= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] - \frac{p_6 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \frac{(p_1 - p_6) V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \\ &= \frac{R(T_1 - T_6)}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right], \end{aligned}$$

де  $T_1, T_6$  – температури в станах 1 і 6. У нашому випадку робота розрахована на моль речовини. Оскільки

$$\gamma - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{R}{C_v}$$

тому, враховуючи попередню формулу, маємо

$$A = C_v (T_1 - T_6) \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

Енергія, що витрачається на збільшення температури моля газу від  $T_6$  до  $T_1$ , дорівнює

$$Q^{(+)} = C_v (T_1 - T_6),$$

тому ККД циклу

$$\eta = \frac{A}{Q^{(+)}} = 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Відношення об'ємів називається ступенем стиску. Чим більший ступінь стиску, тим більше ККД. Шукана нами формула для ККД отримується звичайно із завищеним його значенням, майже в два рази у порівнянні з реальним ККД в реальних двигунах внутрішнього згорання.

**Відповідь:**  $\eta = \frac{A}{Q^{(+)}} = 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$

**Приклад 1.24.** 1 кг повітря здійснює цикл Карно з температурами ізотерм  $T_1=600$  К,  $T_2=300$  К та з параметрами  $p_1=20$  атм,  $p_3=1,2$  атм. Розрахувати параметри циклу.

**Розв'язок:**

Розрахунки калориметричних та термічних величин теплової машини, що працює за ідеальним циклом Карно, полягає у визначенні параметрів  $V, p, T$  для точок 1, 2, 3, 4, ККД циклу  $\eta$ , кількостей теплоти  $Q_1$  і  $Q_2$  та роботи  $A$ .

Об'єми  $V_1$  і  $V_2$  знаходимо за допомогою рівняння Клапейрона-Менделєєва, враховуючи, що молярна маса повітря  $\mu=0,029 \frac{\text{кг}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ :

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

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

Об'єм  $V_2$  шукаємо за допомогою термічного рівняння адіабати:

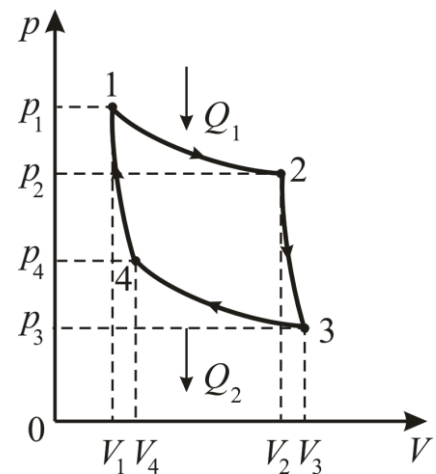
$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow V_2 = V_1 \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Для повітря  $\frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}$ . Тоді

$$V_2 = 0,086 \left( \frac{600}{300} \right)^{2,5} = 0,13 \text{ м}^3.$$

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

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



До прикладу 1.24

Об'єм  $V_4$  дорівнює

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

Тиск  $p_4$  визначимо за формулою

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

Коефіцієнт корисної дії

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0,5.$$

Кількість теплоти  $Q_1$  дорівнює роботі газу у процесі ізотермічного розширення:

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

Кількість теплоти  $Q_2$  визначимо із співвідношення

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

тобто

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

Робота циклу

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

**Відповідь:**  $V_1 = 0,086 \text{ м}^3$ ;  $V_2 = 0,13 \text{ м}^3$ ;  $V_3 = 0,72 \text{ м}^3$ ;  $V_4 = 0,49 \text{ м}^3$ ;

$p_2 = 13,23 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $p_4 = 1,74 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $\eta = 0,5$ ;  $Q_1 = 7,1 \cdot 10^4 \text{ Дж}$ ;

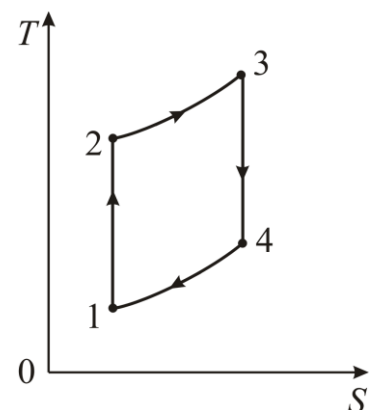
$Q_2 = 3,55 \cdot 10^4 \text{ Дж}$ ;  $A = 3,5 \cdot 10^4 \text{ Дж}$ .

**Приклад 1.25.** Відшукати ККД двигуна внутрішнього згорання, що працює за циклом Дизеля  $1 \rightarrow 2$  – адіабатне стиснення атмосферного повітря,  $2 \rightarrow 3$  – ізобарне розширення (вприскування горючої суміші і її згорання),  $3 \rightarrow 4$  – адіабатне розширення,  $4 \rightarrow 1$  – ізохорне охолодження. Параметрами циклу є ступінь стиску  $\varepsilon = V_1/V_2$  і ступінь попереднього розширення  $\rho = V_3/V_2$ .

**Розв'язок:**

Згідно означення

$$\eta = \frac{A}{Q_1}.$$



До прикладу 1.25

В циклі Дизеля

$$A = \oint TdS = \int_2^3 TdS + \int_4^1 TdS, \quad Q_1 = \int_2^3 TdS,$$

тому

$$\eta = 1 - \frac{\int_2^4 TdS}{\int_2^3 TdS}.$$

Вважаючи робоче тіло ідеальним газом, враховуємо, що

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + R \frac{dV}{V} = \frac{C_p}{T} dT - R \frac{dp}{p},$$

а також

$$\int_1^4 TdS = C_V(T_4 - T_1), \quad \text{і} \quad \int_2^3 TdS = C_p(T_3 - T_2),$$

отже, для ККД маємо

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Але

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}, \quad \frac{T_2}{V_2} = \frac{T_3}{V_3}, \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho,$$

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}, \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1},$$

звідки

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \rho^\gamma$$

і остаточно отримуємо

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1}} \frac{\rho^\gamma - 1}{\rho - 1}.$$

**Відповідь:**  $\eta = 1 - \frac{1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1}} \frac{\rho^\gamma - 1}{\rho - 1}.$

### Задачі для розв'язку:

**1.92** Відшукайте роботу, яку виконує один моль ідеального газу, і отриману ним кількість теплоти за цикл, що складається з двох ізобарних та двох ізотермічних процесів. Результат отримати у параметрах  $(T, p)$ .

**Відповідь:**  $Q = A = R(T_2 - T_1) \ln \frac{p_1}{p_2}$ .

**1. 93** Відшукати роботу ідеального газу для оборотного циклу, що складається з двох ізохорних та двох ізотермічних процесів. Послідовні стани описується наступними параметрами: 1)  $V_1, T_1$ ; 2)  $V_1, T_2$ ; 3)  $V_2, T_2$ ; 4)  $V_2, T_1$ ; 5)  $V_1, T_1$ .

**Відповідь:**  $A = \nu(T_2 - T_1)R \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

**1. 94** Відшукайте роботу, що виконується ідеальним газом, і кількість теплоти, отриманого ним під час виконання замкненого процесу, що складається з двох ізохорних і двох ізобарних процесів.

**Відповідь:**  $Q = A = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1)$ .

**1. 95** Відшукайте кількість теплоти, отриману одним молем ідеального газу, виконану ним роботу за цикл, що складається з двох ізотермічних і двох адіабатних процесів. Система проходить послідовно через наступні стани 1)  $p_1, T_1$ ; 2)  $p_2, T_2$ ; 3)  $p_3, T_2$ ; 4)  $p_4, T_1$ ; 5)  $p_1, T_1$ . Отримайте роботу й кількість теплоти через температури  $T_1, T_2$  і тиски  $p_1, p_3$ .

**Відповідь:**  $A = Q = (T_2 - T_1) \left( R \ln \frac{p_1}{p_3} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right)$ .

**1. 96** Відшукайте поглинуте ідеальним газом тепло для циклу, що складається з двох ізобарних і двох ізотермічних процесів, якщо газ проходить наступний ряд станів: 1)  $p_1, T_1$ ; 2)  $p_1, T_2$ ; 3)  $p_2, T_2$ ; 4)  $p_2, T_1$ ; 5)  $p_1, T_1$ .

**Відповідь:**  $Q = \nu R(T_2 - T_1) \ln \frac{p_1}{p_2}$ .

**1. 97** Деяка маса азоту перебувала під тиском  $1,013 \cdot 10^5$  Па і мала об'єм  $10^{-2}$  м<sup>3</sup>, а при тиску  $3,039 \cdot 10^5$  Па –  $4 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>. Перехід з першого стану в другий відбувався в два етапи: спочатку за ізобарою, а потім за ізохорою. Відшукати зміну внутрішньої енергії, виконану роботу і кількість поглинутого тепла.

**Відповідь:**  $\Delta U_1 = 5,065 \cdot 10^2$  Дж,  $Q_1 = -101,3$  Дж;

$\Delta U_2 = 5,065 \cdot 10^2$  Дж,  $Q_2 = -1316,9$  Дж.

**1. 98** Деяка маса кисню перебувала під тиском  $1,013 \cdot 10^5$  Па і мала об'єм  $2 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>, а при тиску  $3,039 \cdot 10^5$  Па –  $2 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>. Перехід з першого стану в другий проходив в два етапи: спочатку по адіабаті, потім по ізохорі. Відшукати зміну внутрішньої енергії, виконану роботу і поглинуте тепло. Виконати аналогічні розрахунки при оберненому процесі, що приводить систему з другого стану в перший. Порівняти розрахунки.

**Відповідь:** 1)  $A = -2,3 \cdot 10^3$  Дж,  $\Delta U = -10^3$  Дж,  $Q = -3,3 \cdot 10^3$  Дж,

2)  $A = -0,74 \cdot 10^3$  Дж,  $\Delta U = -10^3$  Дж,  $Q = -1,74 \cdot 10^3$  Дж.

**1. 99** Цикл чотирьохтактного двигуна Дизеля складається з наступних процесів: 1) всмоктування в циліндр повітря; 2) адіабатичний стиск повітря до тиску  $p_2$ , в кінці стиску вприскується паливо; 3) згорання палива з розширенням при постійному тиску; 4) адіабатичне розширення продуктів горіння; 5) ізохоричний відвід тепла з циліндра – вихлоп. Відшукати ККД цього циклу в залежності від ступеню стиску  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$  і ступеню попереднього стиску  $\rho = \frac{V_3}{V_2}$ .

**Відповідь:**  $\eta = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}$ .

**1. 100** Динамічна опалювальна система складається з теплового двигуна, в якому згорає паливо, і холодильної машини, що приводиться в дію двигуном. Вода в опалювальній системі слугує холодильником для двигуна і відіграє роль термостату з більш високою температурою для холодильної машини, яка отримує тепло від природного резервуару води температурою  $T_0$ . Визначити кількість теплоти, яку отримує опалюване приміщення; відомими вважати наступні величини: питому теплоту згорання палива  $33,6 \cdot 10^6$  Дж/кг, температуру води в системі  $300$  °С, температуру води в котлі парової машині  $330$  °С і масу палива, що спалили  $10$  кг.

**Відповідь:**  $Q = qm \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} \right)$ ,  $Q = 138,3 \cdot 10^7$  Дж.

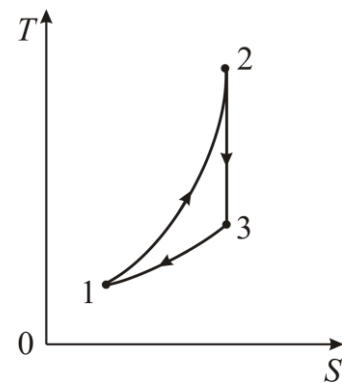
**1. 101** Відшукати ККД двигуна внутрішнього згорання, що працює за циклом Отто, що складається з двох адіабатичних і двох ізохоричних процесів. В такому циклі стиснення та розширення паливної суміші відбувається адіабатично, а її згорання відбувається при сталому об'ємі. Параметром циклу є

ступінь стиску  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$ .

**Відповідь:**  $\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^\gamma - 1}$ .

**1. 102** Відшукати ККД циклу Ленуара, що складається з ізохорного  $1 \rightarrow 2$ , адіабатного  $2 \rightarrow 3$  і ізобарного  $3 \rightarrow 1$  процесів. Параметром циклу є

ступінь збільшення тиску  $\delta = \frac{p_2}{p_1}$ .



До задачі 1.102

$$\text{Відповідь: } \eta = 1 - \frac{\gamma \left( \delta^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right)}{\delta - 1}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

**1. 103** Ідеальна холодильна машина, що працює за оборотним циклом Карно, передає тепло від холодильника з водою температурою  $0^\circ\text{C}$  кип'ятильнику при температурі  $100^\circ\text{C}$ . яку кількість води потрібно заморозити в холодильнику, щоб перетворити в пар  $3\text{ кг}$  води кип'ятильником? Питома теплота пароутворення і питома теплота плавлення відповідно дорівнюють  $2,3 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ ;  $3,4 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ .

**Відповідь:**  $m = 14,8\text{ кг}$ .

**1. 104** Відшукати роботу, що здійснюється одним кіломолем ідеального газу, і отриману ним кількість теплоти за цикл, що складається з двох ізохорних та двох адіабатичних процесів. Газ послідовно походить через наступні стани: 1)  $V_1, T_1$ ; 2)  $V_1, T_2$ ; 3)  $V_2, T_3$ ; 4)  $V_2, T_4$ ; 5)  $V_1, T_1$ . Отримайте шукані величини через об'єми, та температури.

$$\text{Відповідь: } A = Q = C_v T_3 \left[ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] - C_v T_1 \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

**1. 105** Показати, що цикл Карно має найбільший ККД у порівнянні з усіма іншими циклами у тих самих температурних межах.

**1. 106** Визначити ККД повітряної машини, що працює за циклом Стірлінга, що складається з двох ізо терм і двох ізо хор та порівняти його з ККД машини, що працює за циклом Карно у тих самих температурних межах.

$$\text{Відповідь: } \frac{T_1 - T_2}{T_1 + C_v \frac{T_1 - T_2}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

**1. 107** Ідеальна теплова машина працює за циклом Карно. Визначити ККД циклу, якщо відомо, що за один цикл була виконана робота  $4900\text{ Дж}$  і холодильнику було передано  $5,4\text{ ккал}$  тепла.

**Відповідь:**  $\eta \approx 0,178$ .

**1. 108** Ідеальна теплова машина, що працює за циклом Карно, виконує за один цикл роботу  $8 \cdot 10^4\text{ Дж}$ . Температура термостатів відповідно рівна  $100$  і  $0^\circ\text{C}$ . Відшукайте: а) кількість теплоти, отриману робочим тілом за один цикл

від нагрівача; б) кількість теплоти, що передається за кожен цикл холодильнику; в) ККД циклу.

**Відповідь:** а)  $Q_1 \approx 3 \cdot 10^5$  Дж; б)  $Q_2 = 2,2 \cdot 10^5$  Дж; в)  $\eta = 0,268$ .

**1. 109** Окис вуглецю масою 5 кг розширюється при сталому тискові, виконує роботу в  $10^5$  Дж, потім охолоджується до попередньої температури, після чого стискається ізотермічно до попереднього об'єму. Намалюйте цикл на діаграмі  $(p, V)$  і розрахуйте: а) температуру наприкінці ізобаричного розширення; б) кількість теплоти, отриману системою під час ізобаричного процесу; в) ККД циклу. Початкова температура  $373$  °С, теплоємності  $c_p = 0,23 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$  і  $c_v = 0,15 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ .

**Відповідь:** а)  $T_2 = 440,4$  К; б)  $Q = 3,25 \cdot 10^5$  Дж; в)  $\eta \approx 0,025$ .

**1. 110** Відшукати ККД циклу Карно, робочим тілом якого є газ Ван-дер-Ваальса, і показати, що він дорівнює ККД циклу Карно для ідеального газу.

**1. 111** Один кіломоль одноатомного ідеального газу виконує цикл, що складається з двох ізохор і двох ізобар. При цьому об'єм газу змінюється від  $25 \text{ м}^3$  до  $50 \text{ м}^3$ , а тиск – від  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  до  $p_2 = 2p_1$ . У скільки разів робота такого циклу, менша за роботу, що виконується циклом Карно, ізотермам якого відповідають найбільша й найменша температура циклу, що розглядається, а отримане тепло від нагрівника в обох циклах є однаковим?

**Відповідь:**  $\frac{A_K}{A} \approx 4,9$ .

**1. 112** Для поршневого двигуна внутрішнього згорання з підводом тепла в ізохоричному процесі (цикл Отто, що складається з двох адіабатичних і двох ізохоричних процесів. в такому циклі стиснення та розширення паливної суміші відбувається адіабатично, а її згорання відбувається при сталому об'ємі) відомі  $T_1 = 350$  К,  $T_4 = 525$  К, ступінь стиску в адіабатичному процесі  $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = 3,5$ .

Відшукати ККД цього циклу і циклу Карно, що відбувається в тому ж інтервалі температур. Робоче тіло – двохатомний ідеальний газ.

**Відповідь:**  $\eta_O = 0,4$ ;  $\eta_K = 0,6$ .

**1. 113** Для ідеального циклу Отто (див. задачу 101) відшукати параметри всіх точок перетину і ККД, якщо відомо, що  $t_1 = 100$  °С,  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$  Па  $\varepsilon = 6$ ,  $\lambda = \frac{p_3}{p_2} = 1,6$ . Робочим тілом є двохатомний ідеальний газ масою 1 кг зі

сталою теплоємністю  $c_v$  і  $\mu = 28 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$ .



**Відповідь:**  $\eta \approx 0,512$ .

**1. 114** В ідеальному циклі Дизеля відшукайте параметри всіх точок і ККД, якщо відомо, що  $t_1 = 37^\circ\text{C}$ ,  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $V_1 = 1 \text{ м}^3$ ,  $\varepsilon = 12$ ,  $\rho = 2$ . Робочим тілом є повітря, яке вважатимемо ідеальним газом з сталою  $C_V$ .

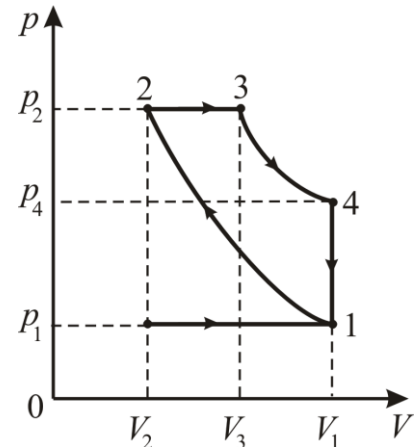
**Відповідь:**  $p_2 \approx 3,284 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,

$T_2 \approx 837,6 \text{ К}$ ,  $V_2 = 0,083 \text{ м}^3$ ,

$T_3 \approx 1675,2 \text{ К}$ ,  $V_3 = 0,166 \text{ м}^3$ ,  $p_3 = p_2$ .

$p_4 = 2,673 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ,  $T_4 \approx 818,1 \text{ К}$ ,  $V_4 = V_1$ ,

$\eta \approx 0,567$ .



До задачі 1.114

**1. 115** Для ідеальної холодильної машини, що працює за оборотним циклом Карно, за один цикл необхідно виконати роботу у  $3,3 \cdot 10^4 \text{ Дж}$ . При цьому вона отримує тепло від тіла із температурою  $-10^\circ\text{C}$  і віддає тепло тілу з температурою  $20^\circ\text{C}$ . Відшукати: а) ККД холодильника; б) кількість тепла, що відібрали у холодного тіла за цикл; в) кількість тепла, передане гарячому тілу за цикл.

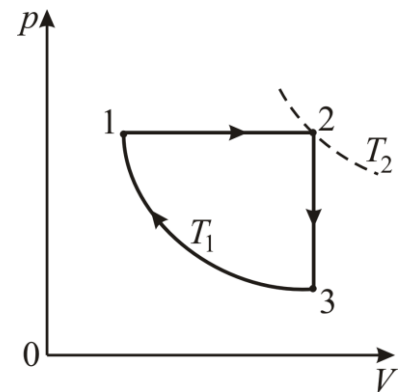
**Відповідь:** а)  $\eta \approx 0,102$ ; б)  $Q_2 \approx 290 \text{ кДж}$ ; в)  $Q_1 \approx 323 \text{ кДж}$ .

**1. 116** Показати, що ККД циклу Карно, проведеного з термічно ідеальним газом, але калорично неідеальним, визначається виразом  $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ .

**1. 117** На рисунку подано діаграму оборотного циклу, що виконується одним молем ідеального газу в деякій тепловій машині. Відшукати роботу, яку виконує машина за цикл, коефіцієнт корисної дії циклу. Подати шукані величини, виразивши їх через температури  $T_1$  і  $T_2$ . Процес  $3 \rightarrow 1$  ізотермічний.

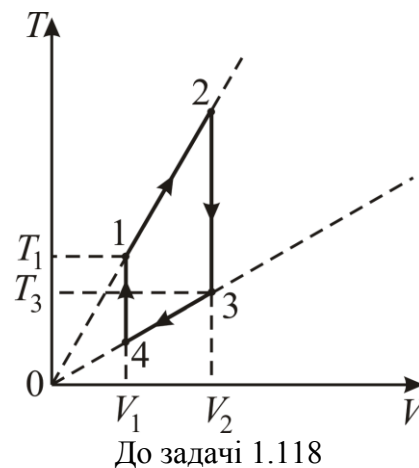
**Відповідь:**  $A = R(T_2 - T_1) + RT_1 \ln \frac{T_1}{T_2}$ ;

$$\eta = \frac{R(T_2 - T_1) + RT_1 \ln \frac{T_1}{T_2}}{C_p(T_2 - T_1)}$$



До задачі 1.117

**1. 118** Двохатомний ідеальний газ, що має масу, рівну одному молу, виконує цикл, вказаний на рисунку. Відшукати ККД циклу.



**Відповідь:** 
$$\eta = \frac{2\left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right)}{7\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) + 5\left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right)}$$

**1. 119** Ідеальний газ з показником адіабати  $\gamma$  виконує прямий цикл, що складається з адіабати, ізобари і ізохори. Визначити ККД циклу, якщо при адіабатичному процесі об'єм газу зріс в  $n$  разів.

**Відповідь:** 
$$\eta = 1 - \frac{\gamma(1-n)}{n^\gamma - 1}$$

**1. 120** Обчислити ККД циклу, що складається з ізотерми, ізобари і ізохори, якщо при ізотермічному процесі об'єм ідеального газу з показником адіабати  $\gamma$  збільшиться в  $n$  разів.

**Відповідь:** 
$$\eta = 1 - \frac{\gamma(1-n)}{n-1 + (\gamma-1)n \ln n}$$

**1. 121** Відшукати ККД циклу, що складається з двох ізобар і двох адіабат, якщо в межах циклу тиск робочої речовини змінюється в  $n$  разів. Робочою речовиною є ідеальний газ з показником адіабати  $\gamma$ .

**Відповідь:** 
$$\eta = 1 - n^{-\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)}$$

**1. 122** Ідеальний газ виконує цикл, який складається із ізохори, адіабати і ізотерми, причому, ізотермічний процес відбувається при мінімальній температурі циклу. Знайти ККД циклу, якщо абсолютна температура в його межах змінюється в  $n$  разів.

**Відповідь:** 
$$\eta = 1 - \frac{\ln n}{n-1}$$

**1. 123** Відшукати ККД циклу, що складається з двох ізохор і двох адіабат, якщо в межах циклу об'єм робочої речовини змінюється в  $n = 10$  разів. Робоча речовина – азот.

**Відповідь:** 
$$\eta = 1 - n^{1-\gamma} \approx 60\%$$

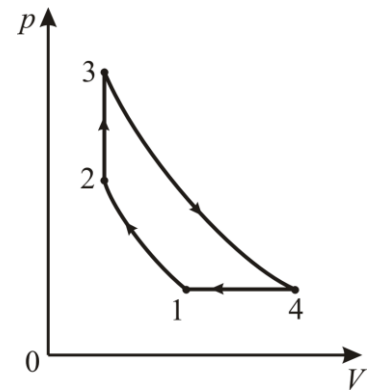
**1. 124** Теплову машину, що працює за циклом Карно з коефіцієнтом корисної дії  $\eta = 10\%$ , використовують за тих самих теплових резервуарів, що й холодильну машину. Відшукати її холодильний коефіцієнт.

**Відповідь:**  $\varepsilon = \frac{1-\eta}{\eta} = 9.$

**1. 125** Відшукати ККД повітряно-реактивного двигуна з відводом теплоти при ізобаричному процесі.

Параметрами циклу є ступінь збільшення тиску  $\delta = \frac{p_2}{p_1}$

і ступінь додаткового збільшення тиску  $\lambda = \frac{p_3}{p_2}.$



До задачі 1.125

**Відповідь:**  $\eta = 1 - \frac{\gamma \left( \lambda^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right)}{(\lambda - 1) \delta^{\gamma}}.$

### 5. Метод циклів та його застосування.

В термодинаміці досить часто застосовують метод циклів термодинамічних процесів.

Він полягає в тому, що для встановлення певних закономірностей того чи іншого явища розглядається підходящим чином підібраний оборотний цикл і до цього циклу застосовують перший і другий закони термодинаміки:

$$\delta Q = dU + \delta A; \tag{1}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \tag{2}$$

За допомогою цих рівнянь намагаються встановити шукану закономірність. Для оборотних процесів перший та другий закони термодинаміки мають вигляд:

$$\oint \delta Q = A \text{ та } \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{3}$$

В більшості випадків досліджувану систему уявно примушують виконати цикл Карно, а тому можна використовувати вираз для його ККД

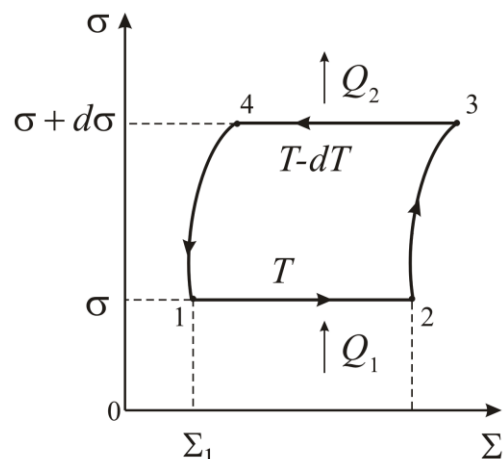
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{4}$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.26.** За допомогою методу циклів відшукати температурну залежність поверхневого натягу рідини.

**Розв'язок:**

Розглянемо цикл Карно з плівкою рідини (дивись рисунок до прикладу) на дротяній рамці. Нехай 1 – початковий стан зі значенням коефіцієнта поверхневого натягу  $\sigma$  та площею рідини  $\Sigma_1$ . Почнемо ізотермічно розтягувати плівку до площі  $\Sigma_2$ . У процесі збільшення площі поверхнева рідина охолоджується, тому має отримати певну кількість теплоти  $Q_1$ . Коефіцієнт поверхневого натягу  $\sigma(T)$  при цьому залишається сталим. Зі стану 2 здійснено нескінченно мале адіабатне розтягування плівки до стану 3. Температура плівки знизиться на  $dT$ , а коефіцієнт поверхневого натягу зросте на  $d\sigma$ , адже із дослідних даних випливає, що під час зниження температури коефіцієнт поверхневого натягу зростає. Зі стану 3 надамо можливість плівці ізотермічно скоротитись за температури  $T-dT$  до стану 4 з виділенням кількості теплоти  $Q_2$ , після чого адіабатично скоротимо плівку до початкового стану 1.



До прикладу 1.26

Коефіцієнт корисної дії розглянутого циклу:

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

З іншого боку,

$$\eta = \frac{A}{Q_1},$$

де  $A$  – робота циклу  $A = \oint \sigma d\Sigma$ , яка чисельно дорівнює площі циклу, тобто

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

Знак мінус зумовлений здійсненням циклу проти руху годинникової стрілки.

Об'єднуючи всі попередні формули, дістанемо

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

Величина  $\frac{Q_1}{\Delta\Sigma}$  є прихованою теплою утворення одиниці площі поверхні плівки  $r$ , тому з попередньої формули випливає рівняння

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

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

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

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

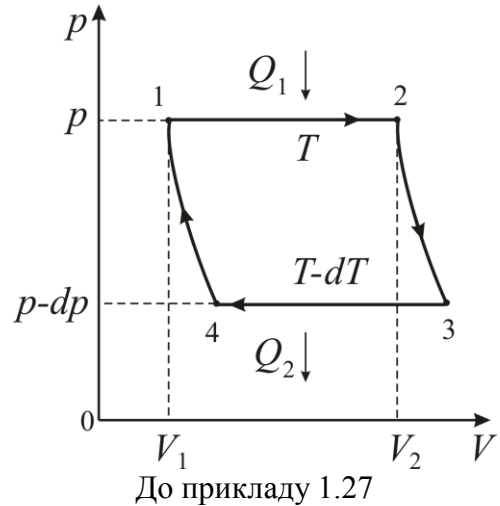
**Відповідь:**  $\sigma = \frac{r}{T^2} + \text{const.}$

**Приклад 1.27.** Отримати за допомогою методу циклів рівняння Клапейрона-Клаузіуса.

**Розв'язок:**

Розглянемо цикл Карно, якщо робочим тілом є один моль речовини, що складається з рідини і насиченої пари.

Нехай у початковому стані 1 маємо один моль рідини об'ємом  $V_1$  і температурою  $T$ . виконаємо ізотермічне розширення системи до стану 2, в якому один моль рідини перейде в стан насиченої пари з об'ємом  $V_2$ . Для цього система має отримати кількість теплоти  $Q_1$ , яка дорівнює молярній теплоті пароутворення.



Після цього дамо можливість насиченій парі нескінченно мало адіабатично розширюватись до стану 3, в якому тиск дорівнює  $p-dp$ , а температура  $T-dT$ . Зі стану 3 систему ізотермічно стиснемо до стану 4 за температури  $T-dT$ , в результаті чого вона віддасть кількість теплоти  $Q_2$  з конденсацією насиченої пари, а зі стану 4 адіабатично стиснемо до початкового стану 1. Таким чином, на ділянках  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  відбувається перехід рідини в насичену пару, а на ділянках  $3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  – перехід насиченої пари в рідину. На ділянках  $2 \rightarrow 3$  і  $4 \rightarrow 1$  відбувається перехід у пару і навпаки нескінченно малої маси речовини.

Коефіцієнт корисної дії циклу дорівнює

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

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)},$$

де  $v_1$  і  $v_2$  – питомі об'єми пари на одиницю отриманого тепла.

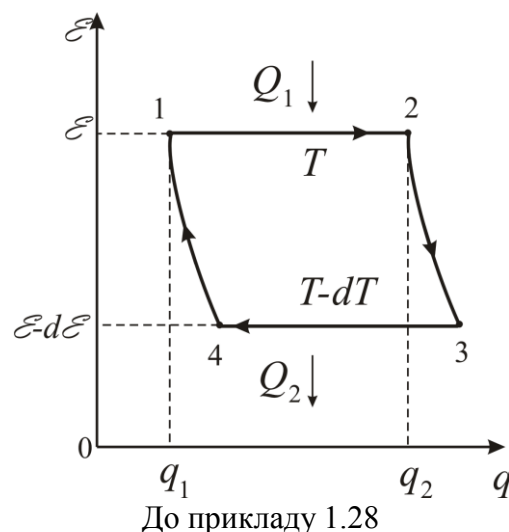
**Відповідь:**  $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}.$

**Приклад 1.28.** За допомогою методу циклів відшукати температурну залежність електрорушійної сили гальванічного елемента.

**Розв'язок:**

Здійснимо з оборотнім гальванічним елементом цикл Карно. Нехай у початковому стані 1 за температури  $T$  він має електрорушійну силу  $\mathcal{E}$ , а потім здійснює ізотермічний перехід у стан 2 з виконанням роботи  $A = q\mathcal{E}$ , де  $q = q_2 - q_1$  – електричний заряд, який проходить у колі. Робота  $A_1$  виконується завдяки отриманій кількості теплоти  $Q_1$ .

Зі стану 2 елемент адіабатично переходить у нескінченно близький стан 3 і виконує нескінченно малу роботу, в результаті чого його температура знижується до значення  $T-dT$ , а електрорушійна сила зменшується відповідно до  $\mathcal{E}-d\mathcal{E}$ .



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

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

З іншого боку,

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A_1 + A_2}{Q_1} = \frac{qd\mathcal{E}}{Q_1}, \text{ тому } \frac{dT}{T} = \frac{qd\mathcal{E}}{Q_1}.$$

Згідно з першим законом термодинаміки

$$Q_1 = \Delta U + A_1 = -\bar{Q}_V + q\mathcal{E},$$

де  $\bar{Q}_V$  – тепловий ефект реакції. Таким чином знаходимо рівняння

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

з якого випливає

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

**Відповідь:**  $q\mathcal{E} = \bar{Q}_V + qT \frac{d\mathcal{E}}{dT}.$

**Задачі для розв'язку:**

**1. 126** Відшукайте залежність тиску насиченої пари від температури, виходячи з розгляду нескінченно малого циклу Карно між температурами  $T$  і  $T - dT$ , який здійснює система, що складається з рідини і її насиченої пари.

**Відповідь:** 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}$$

**1. 127** Відшукайте залежність поверхневого натягу  $\sigma$  від абсолютної температури, виходячи з розгляду нескінченно малого циклу Карно між температурами  $T$  і  $T - dT$ , цикл виконується плівкою рідини.

**Відповідь:** 
$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r}{T}$$

**1. 128** В оборотному гальванічному елементі (див. приклад 1.28) відбувається наступний нескінченно малий цикл Карно:  $1 \rightarrow 2$  – ізотермічний процес зарядки, при якому ЕДС залишається постійною,  $2 \rightarrow 3$  – адіабатичний процес, при якому температура зменшується на  $dT$ ;  $3 \rightarrow 4$  – ізотермічна зарядка від стороннього джерела;  $4 \rightarrow 1$  – адіабатична зарядка. Використовуючи вираз ККД оборотного циклу Карно, знайдіть залежність електрорушійної сили від температури.

**Відповідь:** 
$$\mathcal{E} = q + T \frac{d\mathcal{E}}{dT}$$

**1. 129** Електрорушійна сила гальванічного елемента залежить від температури за законом:  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1 T + \mathcal{E}_2 T^2$ . Відшукати тепловий ефект хімічної реакції і кількість отриманої з зовні теплоти при ізотермічному процесі з розрахунку на 1 Кл заряду, якщо  $\mathcal{E}_0 = 0,956$  В,  $\mathcal{E}_1 = 0,31 \cdot 10^{-4}$  В/°С,  $\mathcal{E}_2 = 3,8 \cdot 10^{-7}$  В/°С<sup>2</sup>,  $T = 273$  К.

**Відповідь:** 
$$q_0 = 0,929 \frac{\text{Дж}}{\text{Кл}}, Q = 0,05 \frac{\text{Дж}}{\text{Кл}}$$

**1. 130** Один моль ідеального газу з початковий тиском  $p_1$  та об'ємом  $V_1$  вільно адіабатично (без виконання роботи) розширюється до об'єму  $V_2$ . Потім газ квазістатично стискають до об'єму  $V_1$  при сталому тискові  $p_2$  і, нарешті, квазістатично нагрівають при об'ємі  $V_1$  до тих пір, доки тиск не стане рівним  $p_1$ . Доведіть на прикладі циклу справедливості співвідношення Майєра (молярну теплоємність вважати сталою).

**1. 131** Розглянувши елементарний цикл Карно для довільного діелектрика, встановіть зв'язок між залежностями діалектичної проникності від температури і тепловим ефектом ізотермічної поляризації. Для випадку, коли діелектрична

проникність обернено пропорційна температурі, визначте поглинає чи віддає тепло діелектрик, який піддається ізотермічній поляризації.

**Відповідь:** 
$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_E = \frac{1}{TE} \left(\frac{\delta Q}{\delta E}\right)_T.$$

**1. 132** Розрахуйте, користуючись методом циклів Карно, тепловий ефект ізотермічного намагнічування  $1 \text{ см}^3$  магнетика під час зростання напруженості магнітного полі від 0 до  $H$ . Розглянути випадок ідеального парамагнетика.

**Відповідь:** 
$$Q = T\mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH.$$

**1. 133** Розглянувши нескінченно малий цикл Карно, і використовуючи теорему Карно, доведіть що для однорідної ізотропної системи між термічним і калориметричним рівняннями стану існує наступна залежність:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T = T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_a - F,$$
 де  $a$  – узагальнена координата,  $F$  – відповідна узагальнена сила.

**1. 134** Доведіть, що адіабата не може перетинається з ізотермою більш ніж в одній точці.

**1. 135** Покажіть, що ККД теплової машини не може перевищувати величину  $1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$ , де  $T_{\max}$  – максимальна температура термостатів, від яких машина отримує тепло, а  $T_{\min}$  – мінімальна температура теплових резервуарів, яким вона передає тепло.

**1. 136** Покажіть, використовуючи метод циклів, що абсолютна термодинамічна шкала температур співпадає з температурною шкалою газу, стан якого описується рівнянням Ван-дер-Ваальса.

**1. 137** Методом циклів встановіть залежність тиску насиченої пари від температури.

**Відповідь:** 
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}.$$

**1. 138** Використовуючи метод циклів, доведіть, що перетин двох квазістатичних адіабат заборонено другим законом термодинаміки.

**1. 139** Відомо, що при температурі  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  коефіцієнт об'ємного розширення води дорівнює нулю. Покажіть, що такої температури не може бути досягнути за допомогою адіабатичного розширення.



**Відповідь:**  $\int_1^2 \frac{\partial Q}{T_1} = \frac{Q_1}{283 \text{ } ^\circ\text{K}} \neq 0.$

**1. 140** Чи можливий для води цикл Карно з температурою холодильника 275 К і температурою нагрівника 300 К?

**1. 141** Розглядаючи нескінченно малий цикл, що складається з ізохори, ізобари, ізотерми, визначте різницю теплоємностей  $C_V - C_p$  для простої системи з двома ступенями вільності.

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

**1. 142** Зобразіть на діаграмі ( $p, V$ ) цикл Карно для рівноважного теплового випромінювання, вважаючи, що густина енергії залежить тільки від абсолютної температури, а тиск  $p$  і густина енергії пов'язані співвідношенням  $p = \frac{u}{3}$ .

Відшукати температурну залежність густини енергії рівноважного випромінювання за допомогою теореми Карно.

**Відповідь:**  $u = cT^4.$

**1. 143** Розглянувши нескінченно малий цикл Карно, і застосувавши до нього теорему Карно, покажіть, що ентальпія  $H$  задовольняє співвідношенню

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

**1. 144** Розглядаючи нескінченно малий цикл Карно, відшукайте зв'язок між залежністю тиску від температури і тепловим ефектом ізотермічного розширення для будь-якої простої системи.

**Відповідь:**  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{\delta V} \right)_T.$

**1. 145** Використовуючи метод циклів Карно, запишіть формули зв'язку між термічним і калоричним рівняннями для наступних простих систем: а) система під дією всебічного стиску; б) ізотропний діелектрик (узагальнена координата – поляризація); в) ізотропний магнетик (координатою є намагніченість).

**Відповідь:** а)  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$ ; б)  $\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + E$ ;

в)  $\left( \frac{\partial U}{\partial M} \right)_T = \left[ -T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M + H \right] \mu_0$

## 6. Ентропія та її зміна.

Другий початок термодинаміки встановлює факт існування нової функції стану – ентропії, різниця значень якої для двох станів системи визначається наступним співвідношенням:

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1)$$

знак рівності відповідає оборотному процесу, а знак нерівності – необоротному.

Для квазістатичних процесів

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

Об'єднуючи це співвідношення з рівнянням першого закону термодинаміки

$$\delta Q = dU + \sum_i F_i da_i \quad (3)$$

отримуємо основне рівняння для квазістатичних процесів:

$$TdS = dU + \sum_i F_i da_i. \quad (4)$$

Для одного кіломоля ідеального газу

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0. \quad (5)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.29.** Відшукати зміну ентропії при змішуванні двох мас одноатомних газів, які спочатку мали об'єми  $V_1$  і  $V_2$  при температурах  $T_1$ ,  $T_2$ . Маса газів  $m_1$  і  $m_2$ .

**Розв'язок:**

Процес змішування можна розглядати як два послідовних процеси: процес ізотермічного розширення кожної частини від їх об'ємів  $V_1$  і  $V_2$  до кінцевого об'єму  $V = V_1 + V_2$  і потім процес вирівнювання температур при постійному об'ємі.

Для початкового стану

$$p_1 V_1 = \nu RT_1, \quad p_2 V_2 = \nu RT_2,$$

де  $\nu_1 = \frac{m_1}{\mu}$ ,  $\nu_2 = \frac{m_2}{\mu}$  – кількість молів в кожній з частин газу;  $\mu$  – молярна маса газу.

Після вирівнювання температур і тиску та встановлення рівноваги отримуємо:

$$pV = \nu RT, \quad V = V_1 + V_2, \quad \nu = \nu_1 + \nu_2.$$

Закон збереження енергії при вирівнюванні температур дає наступний вираз для кінцевої температури:

$$T = \frac{v_1 T_1 + v_2 T_2}{v_1 + v_2}.$$

Вираз

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = nk \left\{ \ln \left[ \frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{n(2\pi\hbar)^3} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

для ентропії за допомогою співвідношення  $V = \frac{vRT}{p}$ ,  $n = vN_A$  зводиться до вигляду

$$S = vR \left\{ \ln \left[ \frac{kT(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{p(2\pi\hbar)^3} \right] + \frac{5}{2} \right\}.$$

Зміна ентропії складається з двох частин: зміна ентропії першої маси газу при її розширенні до кінцевого об'єму і тиску і наступної зміни температури до кінцевого значення температури. Ця зміна ентропії дорівнює

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= v_1 R \left\{ \ln \left[ \frac{kT(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{p(2\pi\hbar)^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} - v_1 R \left\{ \ln \left[ \frac{kT_1(2\pi mkT_1)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} = \\ &= v_1 R \ln \left[ \frac{p_1 \left( \frac{T}{T_1} \right)^{\frac{5}{2}}}{p} \right]. \end{aligned}$$

Ентропія  $\Delta S_2$  шукається аналогічно. Тоді, повна зміна ентропії при змішуванні газів

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = v_1 R \ln \left[ \frac{p_1 \left( \frac{T}{T_1} \right)^{\frac{5}{2}}}{p} \right] + v_2 R \ln \left[ \frac{p_2 \left( \frac{T}{T_2} \right)^{\frac{5}{2}}}{p} \right].$$

**Відповідь:** 
$$\Delta S = v_1 R \ln \left[ \frac{p_1 \left( \frac{T}{T_1} \right)^{\frac{5}{2}}}{p} \right] + v_2 R \ln \left[ \frac{p_2 \left( \frac{T}{T_2} \right)^{\frac{5}{2}}}{p} \right].$$

**Приклад 1.30.** Визначити зміну ентропії при зміщенні одноатомного ідеального газу масою  $m_1$ , що має початкову температуру  $T_1$  і тиск  $p_1$ , і двохатомного газу масою  $m_2$ , що має початкову температуру  $T_2$  і тиск  $p_2$ . Молярні маси газів  $\mu_1$  і  $\mu_2$ .

**Розв'язок:**

Початкові об'єми  $V_1$  і  $V_2$  шукають з рівняння:

$$p_1 V_1 = v_1 R T_1, \quad p_2 V_2 = v_2 R T_2,$$

де  $\nu_1 = \frac{m_1}{\mu}$ ,  $\nu_2 = \frac{m_2}{\mu}$  – кількість молів одноатомного і двоатомного газів.

Змішування газів можна уявити як послідовні два процеси: ізотермічне розширення кожного з газів до об'єму  $V = V_1 + V_2$  і вирівнювання температур при постійному об'ємі. Кінцева температура як наслідок вирівнювання температур визначається законом збереження енергії:

$$\nu_1 C_{V1}(T_1 - T) = \nu_2 C_{V2}(T - T_2), \Rightarrow T = \frac{\nu_1 C_{V1} T_1 + \nu_2 C_{V2} T_2}{\nu_1 C_{V1} + \nu_2 C_{V2}},$$

де  $C_{V1}$ ,  $C_{V2}$  – молярні теплоємності при постійному об'ємі.

В загальному співвідношенні

$$TdS = dU + pdV$$

для ізотермічного розширення необхідно вважати  $dU = 0$ , для вирівнювання температур при постійному об'ємі

$$dV = 0, dU = \nu C_V dT.$$

Тому повна зміна ентропії при змішування газів

$$\Delta S = \nu_1 R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + \nu_1 C_{V1} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} + \nu_2 R \int_{V_2}^V \frac{dV}{V} + \nu_2 C_{V2} \int_{T_2}^T \frac{dT}{T},$$

$$\Delta S = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1} + \nu_2 C_{V1} \ln \frac{T}{T_1} + \nu_2 R \ln \frac{V}{V_2} + \nu_2 C_{V2} \ln \frac{T}{T_2}.$$

Приймаючи до уваги, що

$$\left(\frac{V}{V_1}\right) = \frac{p_1 T}{p T_1}, \left(\frac{V}{V_2}\right) = \frac{p_2 T}{p_2 T_2}, C_{V1} = \frac{3}{2} R, C_{V2} = \frac{5}{2} R,$$

враховуючи попередню формулу остаточно отримуємо:

$$\Delta S = \nu_1 R \ln \left[ \frac{p_1}{p} \left(\frac{T}{T_1}\right)^{\frac{5}{2}} \right] + \nu_2 R \ln \left[ \frac{p_2}{p} \left(\frac{T}{T_2}\right)^{\frac{7}{2}} \right].$$

**Відповідь:** 
$$\Delta S = \nu_1 R \ln \left[ \frac{p_1}{p} \left(\frac{T}{T_1}\right)^{\frac{5}{2}} \right] + \nu_2 R \ln \left[ \frac{p_2}{p} \left(\frac{T}{T_2}\right)^{\frac{7}{2}} \right].$$

**Приклад 1.31.** Розрахуйте роботу, ідеального газу при ізотермічному розширенні, через зміну ентропії.

**Розв'язок:**

Робота  $\nu$  молів ідеального газу при ізотермічному розширенні  $T_0 = \text{const}$  від  $V_1$  до  $V_2$

$$A = \int_{V_0}^V p dV = \nu RT_0 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \nu RT_0 \ln \left( \frac{V}{V_0} \right).$$

З іншого боку з відповідністю до

$$dS = d(C_V \ln T + R \ln V)$$

зміна ентропії при цьому

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \nu RT \ln \left( \frac{V}{V_0} \right),$$

оскільки  $dT = 0$ , врахувавши це, остаточно отримуємо

$$A = T_0(S_2 - S_1) = T_0 \Delta S.$$

**Відповідь:**  $A = T_0(S_2 - S_1) = T_0 \Delta S.$

**Приклад 1.32.** В двох посудинах різного об'єму міститься по  $\nu$  молів однокового газу при різних температурах  $T_1$  і  $T_2$ . Посудини з'єднуються між собою, гази перемішуються, і система приходить до рівноваги. Відшукати зміну ентропії в цьому процесі.

**Розв'язок:**

Оборотній процес, яким система може бути переведена з початкового стану до кінцевого, складається з ізобарного розширення кожного з газів до сумарного об'єму. При цьому температура кожного з газів змінюється до кінцевої температури

$$\frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Відповідно, зміна ентропії кожного з газів

$$\Delta S_1 = \nu C_p \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{dT}{T} = \nu C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_1}, \quad \Delta S_2 = \nu C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_2},$$

де  $C_p$  – молярна теплоємність при сталому тискові.

Повна зміна ентропії

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \nu C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = 2\nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}}.$$

**Відповідь:**  $\Delta S = \nu C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = 2\nu C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}}.$

**Приклад 1.33.** Обчислити ентропію ідеального газу.

**Розв'язок:**

На підставі другого закону термодинаміки

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

Для ідеального газу калоричне й термічне рівняння стану мають відповідний вигляд:

$$dU = C_V dT, \quad p = \frac{RT}{V},$$

тому

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

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

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

**Відповідь:**  $S = C_V \ln T + R \ln V$ .

**Приклад 1.34.** Довести зростання ентропії під час змішування гарячої маси води масою  $m$  температурою  $T_1$  з такою самою масою холодної води температурою  $T_2$ .

**Розв'язок:**

З рівняння теплового балансу ( $T_2 < T_1$ )

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

де  $c$  – питома теплоємність води, дістанемо температуру суміші

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

Ентропія – це адитивна величина, тому

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

Враховуючи, що

$$\delta Q = cmdT,$$

отримуємо

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

Оскільки

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

отже,  $\Delta S > 0$ .

**Приклад 1.35.** Обчислити ентропію газу Ван-дер-Ваальса.

**Розв'язок:**

На підставі першого і другого законів термодинаміки можна записати

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

Використовуючи зв'язок між термічним і калоричним рівнянням стану

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

матимемо

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

З рівняння Ван-дер-Ваальса випливає, що

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

тому

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

отже,

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

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

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

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

### Задачі для розв'язку:

**1. 146** Розрахуйте зміну ентропії одного моля ідеального газу при розширенні за політропою  $pV^n = const$  від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ . Розгляньте процеси: а) ізотермічний; б) адіабатичний; в) ізобаричний (процеси вважати оборотними).

**Відповідь:** а) при ізотермічному процесі  $n=1, C_p - nC_V = R, (\Delta S)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ ;

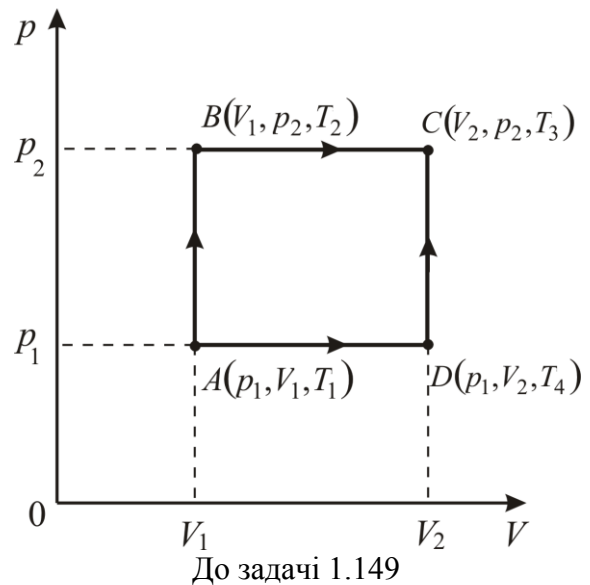
б) при адіабатичному процесі  $n=\gamma, C_p - nC_V = 0, (\Delta S)_{ad} = 0$ ; в) при ізобаричному процесі  $n=0, (\Delta S)_p = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

**1. 147** Ентропія  $\nu$  молі ідеального газу, що має при температурі  $T$  об'єм  $\nu V$  ( $V$  – об'єм одного газу), дорівнює  $S_\nu = \nu C_V \ln T + \nu R \ln \nu V + b_\nu$ . Як повинна

залежать стала  $b_v$  від  $v$  (а відповідно, від числа частинок  $N = vN_0$ , де  $N_0$  – стала Авогадро), для того щоб виконувалась властивість адитивності ентропії?  
**Відповідь:**  $b_v = -vR \ln N + BN = -vR \ln vN_0 + vS_0$ , де  $B, S_0$  – сталі величини.

**1. 148** Відшукайте приріст ентропії одного кіломоля ідеального газу як наслідок виконання ним оборотного процесу, що складається з послідовних процесів: ізохоричного процесу, в якому тиск змінюється від  $p_1$  до  $p_2 = \frac{p_1}{2}$ , і ізобаричного процесу, в якому об'єм змінюється від  $V_1$  до  $V_2 = 2V_1$ .  
**Відповідь:**  $\Delta S = R \ln 2$ .

**1. 149** Ідеальний газ послідовно переходить із стану  $A$  (тиск  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$  Па, об'єм  $V_1 = 22,4$  м<sup>3</sup>, температура  $T_1 = 273$  К) до стану  $C$  ( $p_2 = 2p_1, T_3 = 819$  К) або шляхом  $ABC$ , або шляхом  $ADC$ . Покажіть, що зміна ентропії в обох випадках однакова, і розрахуйте цю зміну. Вважати, що для даного газу  $\gamma = \frac{4}{3}$ .



**Відповідь:**  $\Delta S = S_C - S_A = R(4 \ln 3 - \ln 2)$ .

**1. 150** Отримайте рівняння адиабати газу, рівняння стану якого має вигляд:  $p = p_0(1 + \alpha T - \beta V)$ ,  $C_V = \text{const}$  ( $p_0, \alpha, T_0$  – сталі величини).  
**Відповідь:**  $C_V \ln T + \alpha p_0 V = \text{const}$ .

**1. 151** Тепло, що виділяється в тепловіддаючому елементі атомного реактора, поглинається водою, що протікає під тиском  $10^7$  Па. Вода нагрівається від  $190$  до  $280$  °С; температура тепловіддаючого елемента постійна по його висоті і дорівнює  $380$  °С. Визначити зміну ентропії системи з розрахунку на  $100$  ккал переданого тепла. Тепловими втратами знехтувати.

**Відповідь:**  $\Delta S = 184,4 \frac{\text{Дж}}{^\circ\text{C}}$ .

**1. 152** Відшукати зростання ентропії при нагріванні ідеального газу від температури  $T_1$  до температури  $T_2$  для двох процесів: 1) ізобаричного; 2) ізохоричного. Теплоємності  $C_p$  і  $C_V$  постійні. У скільки разів зростання ентропії в першому випадку більше, ніж у другому?



**Відповідь:** 1)  $(\Delta S)_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ ; 2)  $(\Delta S)_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$ ;  $\frac{(\Delta S)_p}{(\Delta S)_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$ .

**1. 153** Розрахуйте зміну ентропії водню масою 100 г при ізотермічному розширенні від його об'єму  $V_1$  до  $V_2=10V_1$ . Газ вважати ідеальним.

**Відповідь:**  $\Delta S \approx 0,96 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{^\circ\text{C}}$ .

**1. 154** Визначити, як при сталій температурі залежить внутрішня енергія газу від його об'єму, якщо стан газу описується: а) рівнянням Бертло

$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ ; б) рівнянням Клаузіуса  $\left(p + \frac{a}{T(V + c)^2}\right)(V - b) = RT$ .

**Відповідь:** а)  $U(V) = -\frac{2a}{TV} + \text{const}$ ; б)  $U(V) = -\frac{2a}{T(V + c)} + \text{const}$ .

**1. 155** Є 28 г азоту при температурі  $127^\circ\text{C}$  і тискові  $0,98 \cdot 10^5$  Па і 64 г кисню при температурі  $27^\circ\text{C}$  і такому ж тиску. Гази змішуються при сталому тиску, температури вирівнюються. Коливальні ступені вільності у даному інтервалі температур не ефективні. Відшукати зміну ентропії і температуру суміші газів після вирівнювання температури.

**Відповідь:**  $1,8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}, 60^\circ\text{C}$ .

**1. 156** Відшукати ентропію ідеального газу у координатах  $(T, V)$ , виходячи з формули  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ .

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

**1. 157** Показати, що при змішуванні двох рівних мас гарячої і холодної води ентропія зростає. Теплоємність води вважати незмінною.

**1. 158** Обчислити ентропію газу Ван-дер-Ваальса і відшукати рівняння її адіабати.

**Відповідь:**  $S = (C_V \ln T + R \ln(V - b)) + S_0$ ,  $T(V - b)^{R/C_V} = \text{const}$ .

**1. 159** Відшукати ентропію змішування у процесі дифузії двох однакових порцій  $A$  і  $B$  одного й того ж газу, що мають до змішування однакові об'єми і температури, але різні тиски (тобто різне число частинок). Визначити область зміни ентропії при зміні  $N_1$  і  $N_2$ , але збереження загального числа частинок.

**Відповідь:**  $0 \leq \Delta S \leq 2kN \ln 2$ .

**1. 160** Окис азоту  $\text{NO}$  об'ємом  $3 \text{ м}^3$  дифундує у  $3 \text{ м}^3$   $\text{SO}_2$  при постійному загальному тискові  $2020 \text{ ГПа}$  і температурі  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . визначити зміну ентропії.

**Відповідь:**  $\Delta S = 2891 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

**1. 161** Визначити зміну ентропії при змішуванні двох рівних мас одного і того ж ідеального газу, що на початку перебував: а) при однаковій температурі і різних температурах; б) при однаковій температурі і різних тисках. Визначити область зміни ентропії і обох випадках.

**Відповідь:** а)  $0 \leq \Delta S \leq \infty$ ; б)  $\Delta S = \nu R \ln \left( \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2} \right)$ .

**1. 162** Моль ідеального газу має об'єм  $V_1$ , адіабатно розширюється у вакуумі до об'єму  $V_2$ . Визначити зміну ентропії.

**Відповідь:**  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

**1. 163** Відшукати зміну ентропії одного кіломоля одноатомного ідеального газу при розширенні його за політропою  $pV^3 = \text{const}$  від об'єму  $1 \text{ м}^3$  до  $2,718 \text{ м}^3$ . Малярну  $C_V$  теплоємність вважати рівною  $3/2 R$ .

**Відповідь:**  $\Delta S \approx -16,6 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$ .

**1. 164** Повітря масою  $1 \text{ кг}$  ізобарично розширюється зі збільшенням температури від  $15$  до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Відшукати зміну ентропії, якщо питома теплоємність при сталому тискові дорівнює  $0,24 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$  і газ можна вважати ідеальним.

**Відповідь:**  $\Delta S = 3,94 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

**1. 165** Кожний з двох посудів містить по одному молю ідеального газу при температурах відповідно рівних  $T_1$  і  $T_2$ . Сосуди з'єднують і дають можливість перейти до стану рівноваги за допомогою теплопровідних стінок без змін об'ємів. Визначити зміну ентропії для даного процесу.

**Відповідь:**  $\Delta S = C_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$ .

**1. 166** В сосудах однакового об'єму перебувають однакові ідеальні гази, однаковими є також їх тиск і температура. Маса газу в першому посуді  $m_1$ .

Сосуди з'єднали один з одним, і почався процес дифузії. Визначить сумарну зміну ентропії цієї системи, якщо молярна маса першого газу  $\mu_1$ .

**Відповідь:**  $\Delta S = 2 \frac{m_1}{\mu_1} R \ln 2$ .

**1. 167** В сосуді з гелієм початковий тиск мав значення  $2,026 \cdot 10^7$  Па. Внаслідок, того що сосуд не щільно закритий, газ повільно ізотермічно виходить з резервуару при температурі  $20^\circ\text{C}$ . яка зміна ентропії на 1 кг, газу, що вийшов з сосуда? Газ вважати ідеальним.

**Відповідь:**  $\Delta S \approx 11 \frac{\text{кДж}}{\text{К}}$ .

**1. 168** Два балони об'ємом  $10^{-3} \text{ м}^3$  кожний з'єднані трубкою з краном. В одному перебуває водень під тиском  $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$  Па і з температурою  $20^\circ\text{C}$ , в іншому – гелій під тиском  $3p_1$  і температурою  $100^\circ\text{C}$ . Відшукати зміну ентропії після відкриття крану і зрівноваження стану, якщо стінки балону і трубки забезпечують теплоізоляцію газів від оточуючого середовища. Гази вважати ідеальними.

**Відповідь:**  $\Delta S \approx 0,67 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

**1. 169** Теплоізолюваний циліндричний сосуд розділений поршнем нехтовно малої маси на дві частини. З одного боку поршня є ідеальний газ з молярною масою  $\mu$ , масою  $m$  і молярною теплоємністю  $C_V$ , що не залежить від температури, а з іншого боку поршня – вакуум. Початкова температура газу  $T_0$ . Поршень опускають, і він, вільно рухаючись, дає можливість газу заповнити весь об'єм циліндру. Після чого, поступово збільшується тиск на поршень, повільно доводять об'єм газу до початкового значення, рівного  $k$ -й частині об'єму циліндра. Відшукайте зміну внутрішньої енергії і ентропії газу у такому процесі.

**Відповідь:**  $\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln k, \Delta U = \frac{m}{\mu} C_V T_0 (k^{\gamma-1} - 1)$ .

**1. 170** Визначити ентропію одного моля газу Ван-дер-Ваальса зі сталою теплоємністю  $C_V$ . Отримайте рівняння адіабати для такого газу.

**Відповідь:**  $S = C_V \ln T + R \ln(V - b) + S_0, T^{C_V} (V - b)^R = \text{const}$ .

**1. 171** Відшукайте зміну ентропії  $dS$  ізотропного однорідного тіла при нескінченно малому ізобаричному розширенні. Подайте  $(dS)_p$  через зміну об'єму і коефіцієнт об'ємного розширення  $\alpha$ .

**Відповідь:**  $(dS)_p = \frac{C_p}{TV\alpha} dV$ .

**1. 172** Кусок заліза масою 100 г, нагрітий до 300 °С, опускають у воду з температурою 27 °С. Питома теплоємність заліза  $C_p = 0,11 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{К}}$ . Обрахувати сумарну зміну ентропії заліза і води, вважаючи, що води достатньо багато і стискання речовин, що розглядаються при атмосферному тискові практично відсутнє.

**Відповідь:**  $\Delta S \approx 2,89 \frac{\text{кал}}{\text{К}}$ .

**1. 173** Деяка кількість води при температурі  $T_1$  змішується з рівною за масою кількістю води при температурі  $T_2$ . Покажіть, що ентропія кінцевого стану, який отримується після вирівнювання температур, більша ніж ентропія початкового стану цієї системи.

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

**1. 174** Відшукати питому ентропію неоднорідної системи, що складається з рідини і її насиченої пари. Вважати, що теплоємність не залежить від температури.

**Відповідь:**  $S = c_p \ln T + \xi \frac{q(T)}{T} + \text{const}$ .

**1. 175** Використовуючи закон Стефана-Больцмана, відшукати ентропію рівноважного випромінювання як функцію температури від об'єму.

**Відповідь:**  $S = \frac{4}{3} \sigma T^3 V$ .

**1. 176** Дві колби об'ємами  $V_1$  і  $V_2$  наповнені однаковим ідеальним газом, що перебуває під однаковим тиском  $p$ , але при різних температурах  $T_1$  і  $T_2$ . Кількість молекул газу в колбах однакова і дорівнює  $N$ . Визначити зміну ентропії після того як колби з'єднали трубкою і система перейшла до рівноважного стану.

**Відповідь:**  $\Delta S = 5N_A k_B \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}}$ .

## **7. Метод термодинамічних потенціалів.**

*Термодинамічними потенціалами називають функції незалежних змінних – макроскопічних параметрів системи, які повністю описують її термодинамічний стан.*

Якщо стан системи залежить від двох параметрів, тоді система є простою, наприклад,

$$\psi = \psi(x, y). \quad (1)$$

Повний диференціал від цієї функції визначається за правилом:

$$d\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_x dy. \quad (2)$$

Співвідношення між частковими похідними задовольняє умові:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (3)$$

Стан простої системи, що не обмінюється з оточуючим середовищем ні енергією ні речовиною, можна описати за допомогою чотирьох термодинамічних потенціалів: внутрішньою енергією, вільною енергією, термодинамічним потенціалом Гіббса та ентальпією.

Якщо за незалежні змінні обрати  $(S, V)$ , тоді її стан зручно описувати за допомогою внутрішньої енергії:

$$U = U(S, V). \quad (4)$$

Повний диференціал від цієї функції, з урахуванням першого закону термодинаміки має вигляд:

$$dU = TdS - pdV. \quad (5)$$

Якщо за незалежні змінні обрати  $(T, V)$ , тоді її стан зручно описувати за допомогою вільної енергії:

$$F = F(T, V), \quad (6)$$

що пов'язана з внутрішньою енергією співвідношенням:

$$U - TS = F. \quad (7)$$

Повний диференціал від цієї функції має вигляд:

$$dF = -SdT - pdV. \quad (8)$$

Якщо за незалежні змінні обрати  $T$  і  $p$ , характеристичною функцією буде термодинамічний потенціал Гіббса:

$$\Phi = \Phi(T, p), \quad (9)$$

що пов'язана з вільною енергією співвідношенням:

$$\Phi = F + pV \quad (10)$$

Повний диференціал від цієї функції має вигляд:

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (11)$$

Якщо за незалежні змінні обрати  $(S, p)$ , тоді її стан зручно описувати за допомогою ентальпії:

$$H = H(S, p). \quad (11)$$

що пов'язана з внутрішньою енергією співвідношенням:

$$H(S, p) = U + pV \quad (12)$$

Повний диференціал від цієї функції має вигляд:

$$dH = TdS + Vdp. \quad (13)$$

Для запам'ятовування можна використати мнемонічне правило, для того, щоб визначити від яких макроскопічних параметрів залежить термодинамічні

потенціали, як зв'язані між собою похідні від цих потенціалів за відповідними параметрами та самі потенціали між собою, тобто:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V; \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \\ U(V, S) = F(V, T) + TS; \quad \Phi(T, p) = F + pV; \\ H(S, p) = \Phi + TS; \quad H(S, p) = U + pV. \end{aligned}$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.36.** Відомо, що сила натягу гумової нитки фіксованої довжини пропорційна термодинамічній температурі, тобто  $f = \alpha T$ ,  $\alpha > 0$  і залежить тільки від довжини нитки. Довести, що внутрішня енергія нитки є тільки функцією температури, а ентропія нитки зменшується зі збільшенням довжини. Показати, що при адіабатичному видовженні нитки її температура збільшується.

#### Розв'язок:

Враховуючи вираз  $\delta A = f_1 da_1 + f_2 a_2 + \dots$  для роботи через узагальнені сили, запишемо співвідношення

$$dF = -SdT - pdV$$

для гумової нитки у вигляді

$$dF = -SdT - fdl,$$

де  $F = F(l, T)$  – вільна енергія нитки,  $S$  – її ентропія. З отриманої формули видно, що

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l, \quad f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T.$$

Замінюючи в  $F = U - TS$  вираз для ентропії його значенням, отримуємо

$$F = U - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l.$$

Диференціюючи останній вираз по  $l$  при  $T = \text{const}$  знаходимо

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T + T \frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T}.$$

З врахуванням  $f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$  ця рівність набуває вигляду

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T + T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l,$$

підставляючи в цей вираз  $f = \alpha T$ , отримаємо  $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$ , тобто внутрішня енергія нитки не залежить від її видовження.

Диференціюючи  $f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$  по  $l$  за умови, що  $T = \text{const}$ , знаходимо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\alpha < 0,$$

тобто ентропія зменшується зі збільшенням довжини нитки.

При адіабатичному квазістатичному збільшенні довжини нитки коли  $S = \text{const}$ , тому враховуючи, що

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

можна записати, що

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l}.$$

З формули  $dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$  видно, що  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = \frac{C_l}{T}$  тому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l}, \text{ отже, } \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \frac{\alpha T}{C_l} > 0,$$

де вже прийнято до уваги, що й

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\alpha < 0.$$

Отже, відповідно й при адіабатному видовженні нитки її температура підвищується.

**Відповідь:** при адіабатичному видовженні нитки її температура збільшується.

**Приклад 1.37.** Відшукати вільну енергію одного моля одноатомного ідеального газу.

**Розв'язок:**

Вільну енергію визначаємо як

$$F = U - TS.$$

Внутрішню енергію  $U$  одного моля одноатомного газу запишемо у вигляді

$$U = C_V T + U_0,$$

а ентропію у вигляді

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0,$$

тоді

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

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

**Приклад 1.38.** Відшукати для одного моля одноатомного газу термодинамічний потенціал Гіббса.

**Розв'язок:**

Термодинамічний потенціал Гіббса має вигляд

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

Для одного моля ідеального газу  $pV = RT$ , тому з урахуванням

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

після нескладних перетворень матимемо

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

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

**Приклад 1.39.** Відшукати вільну енергію одноатомного газу Ван-дер-Ваальса.

**Розв'язок:**

Внутрішня енергія газу Ван-дер-Ваальса дорівнює

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

Ентропія газу Ван-дер-Ваальса має вигляд

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

Таким чином,

$$F = U - TS = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} - TS_0 + U_0.$$

**Відповідь:**  $F = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} - TS_0 + U_0.$

**Приклад 1.40.** Обчислити зміну вільної енергії та термодинамічного потенціалу Гіббса під час випаровування одного моля рідкого хлору в нормальній точці кипіння ( $-34,7^\circ\text{C}$ ). густина рідкого хлору  $1570 \text{ кг/м}^3$ , молярна маса  $0,03546 \text{ кг/моль}$ .

**Розв'язок:**

Випаровування під час кипіння є ізотермічно-ізобарним процесом, тому

$$\Delta F = -A = -p\Delta V = -p(V_n - V_p),$$



де  $V_n$  – об'єм пари,  $V_p$  – об'єм рідини.

Об'єм рідини  $V_p = \frac{m}{\rho}$ , а об'єм пари визначимо за допомогою рівняння

Клапейрона-Менделєєва

$$V_n = \frac{mRT}{\mu p}.$$

Отже,

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

Згідно з умовою задачі  $m = \mu$ , тому

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

Враховуючи, що  $T = 238,3$  К,  $p \approx 10^5$  Па,  $m = 0,03546$  кг, отримуємо  $\Delta F = -1978$  Дж.

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

**Відповідь:**  $\Delta F = -1978$  Дж;  $\Delta\Phi = 0$ .

**Приклад 1.41.** Відшукати зміну точки плавлення льоду у разі зміни тиску на 1 атм. Питомий об'єм льоду  $1,09 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ , питомий об'єм води  $1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$ , питома теплота плавлення льоду  $3,4 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ .

**Розв'язок:**

З рівняння Клайперона-Клаузіуса випливає, що

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T(v_1 - v_2)}{q}.$$

Якщо початковою фазою є лід, тоді  $v_1$  – питомий об'єм льоду,  $v_2$  – питомий об'єм води,  $q = -\lambda$  (питома теплота плавлення льоду під час плавлення льоду поглинається), а  $T = 273$  К. після обчислення матимемо

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = 7,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{К}}{\text{атм}}.$$

**Відповідь:**  $\frac{\Delta T}{\Delta p} = 7,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{К}}{\text{атм}}$ .

**Приклад 1.42.** Система складається з кристалів NaCl у водному розчині цієї самої солі, льоду і водяної пари над розчином. Чи може така система бути рівноважною?

**Розв'язок:**

Гетерогенна система може бути рівноважною, якщо виконується правило фаз Гіббса  $n \leq r + 2$ , де  $n$  – число фаз,  $r$  – число компонентів. У цьому випадку є чотири фази – розчин, кристали NaCl, лід, пара води і два компоненти – (NaCl, H<sub>2</sub>O). Отже, правило виконується і система може бути рівноважною.

**Відповідь:** система може бути рівноважною.

**Приклад 1.43.** Довести, що під час фазових переходів першого роду стрибкоподібно змінюється вільна енергія та ентальпія.

**Розв'язок:**

Під час фазового переходу першого роду  $dT=0$ ,  $dp=0$ , тому  
 $F = -SdT = pdV = -pdV$  і  $dH = TdS + Vdp = TdS$ .

Отже,

$$\Delta F = -pdV, \Delta H = T\Delta S = Q.$$

За визначенням під час фазових переходів першого роду

$$\Delta V \neq 0, Q \neq 0,$$

тому

$$\Delta F \neq 0, \Delta H \neq 0.$$

**Відповідь:**  $\Delta F \neq 0, \Delta H \neq 0$ .

**Приклад 1.44.** Відшукати рівняння адіабати і рівняння стану ідеального газу, знаючи його ентальпію.

**Розв'язок:**

Для повного диференціалу для ентальпії:

$$dH = TdS + Vdp,$$

звідки  $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ . Для рівняння адіабати отримаємо вираз  $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ , яке у

випадку ідеального газу з заданою функцією  $H$  набуває вигляду

$$V = \frac{\gamma - 1}{\gamma} C_p p^{-\frac{1}{\gamma}} \exp\left[\frac{S - S_0}{C_p}\right] \quad (1) \text{ або } pV^\gamma = \text{const}.$$

З рівняння  $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$  для ідеального газу знаходимо, що

$$T = p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \exp\left[\frac{S - S_0}{C_p}\right]. \quad (2)$$

Розділивши рівняння (2) на рівняння (1) отримаємо рівняння стану ідеального газу  $pV = \text{const}$ .

**Відповідь:**  $pV^\gamma = \text{const}$ ,  $pV = \text{const}$ .

**Задачі для розв'язку:**

**1. 177** Відшукати вільну енергію  $F$ , термодинамічний потенціал  $\Phi$  і ентальпію  $H$  для одного моля ідеального газу, вважаючи  $C_V$  сталою.

**Відповідь:**  $F(T, V) = (C_V - S_0)T - TC_V \ln T - RT \ln V + U_0$ ;

$\Phi = (C_p - S_0)T - TC_V \ln T - RT \ln V + U_0$ ;  $H = C_p T + U_0$ .

**1. 178** Відшукати вільну енергію одного моля газу Ван-дер-Ваальса та показати, що її зменшення при ізотермічних процесах дорівнює роботі ізотермічного розширення газу.

**Відповідь:**  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$ .

**1. 179** Відшукати термодинамічний потенціал  $\Phi$  і ентальпію  $H$  в змінних  $T$  і  $V$  для одного моля газу Ван-дер-Ваальса. Вважати, що теплоємність  $C_V$  не залежить від температури.

**Відповідь:**  $\Phi = (C_V - S_0)T - C_V T \ln T - RT \ln V - \frac{2a}{V} - RT \ln \left( 1 - \frac{b}{V} \right) + \frac{RTV}{V - b} + U_0$ ;

$H = C_V T - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V - b} + U_0$ .

**1. 180** Подати термодинамічний потенціал  $\Phi$  і ентальпію  $H$  одного моля одноатомного ідеального газу у вигляді функцій характеристичних параметрів. Вважати, що теплоємність  $C_V$  не залежить від температури.

**Відповідь:**  $\Phi = C_p T (1 - \ln T) - RT \ln p - S_0 T + U_0$ ;  $H = C_p p^{\frac{R}{C_p}} e^{\frac{S - S_0}{C_p}} + U_0$ .

**1. 181** Відшукати термічне і калоричне рівняння стану газу, якщо відомий вираз ентальпії у вигляді функції характеристичних параметрів  $S$  і  $p$ :

$$I = C_p p^{\frac{R}{C_p}} e^{\frac{S - S_0}{C_p}} + U_0,$$

де  $C_p, S_0, U_0$  – сталі величини.

**Відповідь:**  $pV = RT$ ;  $pV^\gamma = \text{const}$ ;  $U = C_V T + U_0$ .

**1. 182** Отримайте рівняння адіабати для газу, у якого внутрішня енергія відома як функція характеристичних параметрів:

$$U = C_V V^{\frac{R}{C_V}} e^{\frac{S - S_0}{C_V}} + U_0,$$

де  $C_p, S_0, U_0$  – сталі величини.

**Відповідь:**  $pV^\gamma = C_V(\gamma - 1)e^{\frac{S-S_0}{C_V}} = \text{const.}$

**1. 183** Розрахуйте, вільну енергію  $F$  і термодинамічний потенціал  $\Phi$  для ідеального газу, у якого теплоємність  $C_V = a + bT$  ( $a$  і  $b$  деякі сталі).

**Відповідь:**  $F = (a - S_0)T - aT \ln T - RT \ln V - \frac{bT^2}{2} + U_0;$

$$\Phi = (a - S_0 - R \ln R)T - (a + R)T \ln T - RT \ln p - \frac{bT^2}{2} + U_0.$$

**1. 184** Запишіть ентропію  $S$  і внутрішню енергію  $U$  для одного моля газу Ван-дер-Ваальса у вигляді функції від характеристичних змінних. Вважати, що теплоємність  $C_V$  не залежить від температури.

**Відповідь:**  $S = C_V \ln \left( U - U_0 + \frac{a}{V} \right) + R \ln(V - b) - C_V \ln C_V + S_0;$

$$U = C_V e^{\frac{S-S_0}{C_V}} (V - b)^{-\frac{R}{C_V}} - \frac{a}{V} + U_0.$$

**1. 185** Відшукати рівняння стану газу, якщо для нього відома вільна енергія у вигляді функції характеристичних параметрів:

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

де  $C_V, a, b$  – сталі величини. Визначте внутрішню енергію газу.

**Відповідь:**  $\left( p + \frac{a}{TV^2} \right) (V - b) = RT; U = C_V T - \frac{2a}{TV}.$

**1. 186** Визначити вільну енергію, ентропію, ентальпію для 1 м<sup>3</sup> гелію при температурі 1227 °С і тискові 100 Па.

**Відповідь:**  $F = -2460$  Дж,  $S = 1,7 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ ,  $H = 250$  Дж.

**1. 187** Визначити зміну вільної енергії і ентропії 50 см<sup>3</sup> гелію при адіабатному розширенні до об'єму 100 см<sup>3</sup>, якщо в початковому стані температура гелію 1227 °С і тиск 100 Па.

**Відповідь:**  $\Delta F = 0,0455$  Дж,  $\Delta S = 0$ .

**1. 188** Визначити зміну вільної енергії і ентропії 50 см<sup>3</sup> гелію при ізотермічному розширенні до об'єму 100 см<sup>3</sup>, якщо в початковому стані температура гелію 1,500 К і тиск 100 Па.

**Відповідь:**  $\Delta F = -0,00345 \text{ Дж}, \Delta S = 2,3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

**1. 189** Обчислити хімічний потенціал одноатомного ідеального газу.

**Відповідь:**  $\mu = k_0 T \ln p$ .

**1. 190** Відшукати зміну вільної енергії під час випаровування одного моля води в нормальній точці кипіння.

**Відповідь:**  $-2240 \text{ Дж}$ .

**1. 191** Визначити термодинамічні потенціали при незалежних змінних  $p$ ,  $H$  і  $T$ ,  $F$ .

**Відповідь:** 1)  $dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp, T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}, V = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p};$

2)  $dV = -\frac{S}{p} dT - \frac{1}{p} dF, p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T}, S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F}{\left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T}.$

**1. 192** Термодинамічний потенціал Масьє  $\phi = S - \frac{U}{T}$  заданий як функція характеристичних змінних  $V$  і  $T$ . Визначити термічне і калоричне рівняння стану системи.

**Відповідь:**  $p = \frac{T^2}{\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_V}.$

**1. 193** Планк використовував характеристичною функцією  $Y = S - (U + pV)/T$ . Відшукати  $V$ ,  $U$ ,  $S$  системи, у координатах  $p$  і  $T$ . Встановити в'язок термодинамічного потенціалу Планка з енергією Гіббса.

**Відповідь:**  $U = T \left[ T \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T \right].$

**1. 194** Енергія Гіббса деякої системи дорівнює  $\Phi = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0$ , де  $a$ ,  $R$ ,  $S_0$  – сталі величини. Відшукати термічне і калоричне рівняння стану цієї системи

**Відповідь:**  $U = (a - R)T + U_0.$

**1. 195** Отримати енергію Гельмгольца суміші ідеальних систем, що складається з  $v_1$  молей одного і  $v_2$  молей другого компонента. Відшукати зміну енергії Гельмгольца при ізотермічній дифузії цих газів.

**Відповідь:**  $\Delta F = -2RT \ln 2$ .

**1. 196** За низької температури ентропія електронного газу в металах пропорційна термодинамічній температурі. Відшукати температурну залежність  $C_p - C_v$  електронних теплоємностей за цієї температури.

**Відповідь:**  $C_p - C_v \approx T^3$ .

**1. 197** За низької температури за законом Дебая теплоємність  $C_v$  кристалів пропорційна кубу термодинамічної температури. Показати, що різниця теплоємностей  $C_p - C_v$  у кристалів при  $T \rightarrow 0$  К. пропорційна сьомій степені температури.

**Відповідь:**  $C_p - C_v \approx T^{2n+1}$ .

**1. 198** Відшукайте вільну енергію, внутрішню енергію, ентропію і хімічний потенціал ідеального газу, для якого існує наступна температурна залежність теплоємності при сталому об'ємі:  $C_v = Nf(T)$ .

**Відповідь:**  $F = \int_0^T C_v(T') dT' - T \int_0^T C_v(T') \frac{dT'}{T'} - NkT \ln \frac{V}{N} - NkT\alpha + N\phi_0,$

$U = N \int_0^T f(T') dT' + N\phi_0, S = \int_0^T C_v(T') \frac{dT'}{T'} + kN \ln \frac{V}{N} + Nk\alpha,$

$\eta = \int_0^T f(T') dT' - T \int_0^T f(T') \frac{dT'}{T'} + kT \ln \frac{p}{kT} + kT(1 - \alpha) + \phi_0.$

**1. 199** Відшукайте ентропію, термодинамічний потенціал і вільну енергію ідеального газу, для якого існує наступна температурна залежність теплоємності при сталому тискові:  $C_v = \nu f(T)$ .

**Відповідь:**  $S(T, p, \nu) = \nu \int \frac{f(T)}{T} dT + S(p, \nu),$

$\Phi(T, p, \nu) = -\nu T \int \frac{f(T)}{T} dT + \nu \int f(T) dT - TS(p, \nu) + \Phi(p, \nu),$

$F = \Phi - p \left( \frac{\partial \Phi(T, p, \nu)}{\partial p} \right)_{T, \nu}.$

**1. 200** Відшукати характеристичні параметри для ентальпії і ентропії однорідної ізотропної системи.

**Відповідь:**  $H = H(S, p), S = S(U, V).$

**1. 201** Відшукати характеристичні функції, якщо незалежними змінними системи є: 1) тиск і ентальпія; 2) температура і вільна енергія.

**Відповідь:** 1)  $S = S(I, p)$ ; 2)  $V = V(T, F)$ .

**1. 202** Відшукати, яка функція є характеристичною, якщо в якості незалежних змінних системи обрати температуру, об'єм і хімічний потенціал.

**Відповідь:**  $\omega = -pV$ .

**1. 203** Доведіть, що молярні (або питомі) внутрішні енергії і ентальпія ідеального газу є функціями лише температури.

**Відповідь:**  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = 0$ .

**1. 204** Відшукати хімічні потенціали ідеального газу і теплового випромінювання.

**Відповідь:** 1)  $\mu = RT \ln p + C_p T(1 - \ln T) - S_0 T + U_0$ ; 2)  $\mu = 0$ .

**1. 205** Відшукати зміну температури при адіабатичному розширенні і стиску тіл, використовуючи характеристичну функцію у змінних  $S$  і  $V$ .

**Відповідь:**  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{p}{C_V}$ .

## 2. СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА

### 2.1 Елементи теорії ймовірностей.

1. Випадкові події. Випадкові величини. Імовірність. Густина імовірностей. Нормування імовірностей.
2. Теореми додавання і множення ймовірностей.
3. Обчислення середнього значення випадкової величини. Дисперсія.
4. Функція розподілу імовірностей. Розподіл імовірностей для значень випадкової фізичної величини.
5. Біноміальний розподіл ймовірностей.
6. Формула Стірлінга.
7. Розподіл Пуассона.
8. Розподіл Гауса.
9. Імовірність як міра несподіванки.

#### 1. Випадкові події. Випадкові величини. Імовірність. Густина імовірностей. Нормування імовірностей

Відмова від динамічного опису стану термодинамічних систем принципово змінює питання про опис їх стану. Серед подій, що описують певні явища, можуть траплятися такі, передбачити які наперед неможливо

– це випадкові події, наприклад, перебування частинки у виділеному об'ємі, величина її швидкості, напрямок її руху і таке інше. Випадковість подій має два аспекти свого походження: суб'єктивний (обумовлений недоліками знань про процеси чи відсутністю технічних можливостей), а також об'єктивний (події, що обумовлені незалежним ланцюгом подій двох взаємодіючих тіл; рух мікрочастинок описується статистичними законами).

Випадкові події описуються апаратом теорії імовірностей і характеризуються випадковими величинами (координати, швидкості, імпульси частинок, їх концентрація і. ін.) Експеримент зі спостереження випадкових подій називають *випробуванням*.

Найбільш загальний результат вивчення випадкових подій формулюється так: подія або ж відбулася, або не відбулася. Теорія імовірностей шукає кількісну характеристику цих альтернативних наслідків "або...або". Такою характеристикою є *імовірність*:

$$W(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}, \quad (2.1.1)$$

де  $W(A)$  – імовірність події  $A$ ,  $N$  – загальне число випробувань чи спостережень за подією,  $N_A$  – число таких випробувань, коли подія  $A$  настала. Отже, під ймовірністю деякої випадкової події  $A$  розуміють відношення числа випробувань  $N_A$ , за яких дана подія здійснюється, до певного числа  $N$  проведених випробувань, якщо число  $N$  досить велике.

Дуже важливим є також вибір інтервалу часу між двома послідовними випробуваннями. Цей інтервал не повинен бути малим, бо може відбутися так, що за цей час подія не зможе істотно змінитися, отже перестане бути випадковою.

Випробування можна проводити над однією системою, що перебуває в однакових умовах тривалий проміжок часу, або ж над значною кількістю однакових систем (ансамбль систем) в певний визначений момент часу. Сукупність однакових систем, що використовуються для вивчення однакових її характеристик, називають *статистичним ансамблем*. Якщо  $N_A = 0$  (мінімально можливе), тоді  $W(A) = 0$  – подія неможлива, заборонена, нездійсненна. Якщо  $N_A = N$ , то  $W(A) = 1$ , подія достовірна, що обов'язково реалізується, настає, відбувається.

Коли подія описується величинами не дискретними, а неперервними, то розглянуте вище означення ймовірності не підходить. Тоді множина подій не є зліченною, а тому її опис виконується за допомогою *густини імовірності*:



$$\rho(A) = \lim_{\substack{\Delta x_i \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty}} \frac{\Delta W(x_i)}{\Delta x_i(A)} = \lim_{\substack{\Delta x_i \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty}} \frac{N_i}{\Delta x_i N}, \quad (2.1.2)$$

$$\rho(A) = \frac{dW(A)}{dx}. \quad (2.1.3)$$

Тоді, елементарну імовірність реалізації події  $A$  можна визначити як

$$dW(A) = \rho(A)dx, \quad (2.1.4)$$

вона визначає яка ймовірність того, що випадкова величина  $x$  події  $A$  набуває значення в інтервалі від  $x$  до  $x \pm dx$ .

Для випадкової величини, наприклад, радіус-вектор молекули  $A$  в посудині об'ємом  $V$  одержимо:

$$dW = \rho(x, y, z)dV \Rightarrow \rho(x, y, z) = \frac{dW}{dV}$$

Отже,  $dW$  – ймовірність того, що кінець радіус-вектора молекули знаходиться в об'ємі  $dV = dxdydz$ . В даному прикладі густина ймовірності  $\rho$  є оберненою величиною до об'єму посудини:

$$dW = \frac{dV}{V} = \frac{dxdydz}{V}, \text{ де } \rho = \frac{1}{V}.$$

Якщо компоненти радіус-вектора незалежні, то тоді:

$$\rho(x, y, z) = \rho_x(x)\rho_y(y)\rho_z(z).$$

Ця формула має простий зміст: густина ймовірності того, що радіус-вектор молекули  $A$  виявиться в об'ємі  $V$ , рівна добутку густини ймовірності, трьох незалежних подій. Одержана формула  $\rho = \frac{1}{V}$  демонструє цей

випадок, якщо  $V = abc$ ;  $\rho_x = \frac{1}{a}$ ;  $\rho_y = \frac{1}{b}$ ;  $\rho_z = \frac{1}{c}$ , тоді  $\rho = \frac{1}{V} = \frac{1}{a} \frac{1}{b} \frac{1}{c}$ .

Імовірність у визначеному інтервалі координати  $x$  обрахується як

$$W(A) = \int_{x(A)} \rho(A)dx, \quad (2.1.5)$$

що доповнюється умовою нормування імовірності:

$$\int_{x(A)}^{\infty} \rho(A)dx = 1. \quad (2.1.6)$$

## 2. Теорема додавання і множення ймовірностей.

Між подіями можуть існувати різні типи зв'язків. Нехай, події взаємно виключають одна одну. Наприклад, знаходження частинки в двох об'ємах, що не перетинаються.

Чому ж дорівнює ймовірність події, коли має місце подія  $A$  чи подія  $B$ ?

$$W(A + B) = \frac{N_A + N_B}{N} = \frac{N_A}{N} + \frac{N_B}{N} = W(A) + W(B), \quad (2.1.7)$$

Отже, ймовірність двох взаємно виключних подій рівна сумі ймовірностей цих подій. Формулу можна узагальнити на довільне число взаємно виключних подій. На основі неї одержують умову нормування ймовірностей:

$$\sum_{i=1}^N W_i = 1. \quad (2.1.8)$$

Формули (2.1.7) та (2.1.8) зображають зміст *теорема додавання ймовірностей*.

Інколи вживають поняття «незалежна подія». Подію називають незалежною, якщо її реалізація не залежить від того, відбулася чи не відбулася інша подія, або якщо здійснення однієї з них не впливає на ймовірність здійснення іншої. Якщо нас цікавить подія, що полягає в одночасному відбуванні події  $A$  і події  $B$ , то очевидно, що

$$W(AB) = \frac{N_A N_B}{N^2} = W(A)W(B). \quad (2.1.9)$$

Це математична форма *теорема множення ймовірностей* двох незалежних подій. Отже, ймовірність сумісного настання двох незалежних подій рівна добутку ймовірностей цих незалежних подій.

Коли події не повністю взаємно виключають одна одну, то формула додавання ймовірностей змінюється.

Якщо загальне число випробувань  $N$ . Серед них  $N_A$  разів відбувається подія  $A$ ,  $N_B$  – подія  $B$ , а в інших випадках  $A$  і  $B$  змінні. Але серед  $N_A$  і  $N_B$  є й такі, коли одночасними є  $A$  і  $B$ . Кількість таких подій  $N_{AB}$ . Тому число подій, що відображають реалізацію подій  $A$  або  $B$ :

$$N_{A/B} = N_A + N_B - N_{AB},$$

звідси:

$$W(A/B) = W(A) + W(B) - W(AB).$$

*Ймовірність реалізації події  $A$  за умови, що відбулася подія  $B$ , називають умовною ймовірністю події  $A$  –  $W(A/B)$ . Її можна обрахувати ще інакше:*

$$W(A/B) = \frac{N_{AB}}{N_B} = \frac{\frac{N_{AB}}{N}}{\frac{N_B}{N}} = \frac{W(AB)}{W(B)}, \quad (2.1.10)$$

тому

$$W(AB) = W(B)W(A/B) = W(A)W(B/A).$$

Коли  $A$  і  $B$  – незалежні, тоді

$$W(A/B) = W(A),$$

а тому

$$W(AB) = W(A)W(B).$$

### 3. Середнє значення випадкової величини. Дисперсія

Розглянемо дискретні випадкові величини. *Середнє арифметичне значення* таких величин може бути знайдене як:

$$\bar{x} = \langle x \rangle = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}. \quad (2.1.11)$$

Але деякі значення  $x_i$  можуть бути й однаковими, а тому:

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots + N_N x_N}{N},$$

де  $N_i$  – число появи однакових значень  $x_i$ . Окрім того

$$\sum_{i=1}^n N_i = N,$$

тому

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} x_i = \sum_i W(x_i) x_i. \quad (2.1.12)$$

Для випадку неперервних випадкових величин, коли, наприклад, величина є неперервною функцією часу  $\varphi(t)$ , то її *середнє значення* в інтервалі часу від  $t_1$  до  $t_2$  визначатиметься як середня в цьому інтервалі:

$$\langle \varphi \rangle_t = \overline{\varphi(t)} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \varphi(t) dt. \quad (2.1.13)$$

Якщо зміна випадкової величини є неперервною, то її середнє значення можна обчислити за теоремою про визначення *середніх значень неперервних фізичних величин*:

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx, \quad (2.1.14)$$

де  $\rho(x)$  – густина ймовірності розподілу фізичної величини  $x$ .

Відхили фізичної величини від її середнього значення можна характеризувати за допомогою абсолютного відхилення:

$$\Delta x = x - \bar{x} = x - \langle x \rangle, \quad (2.1.15)$$

тому, що  $x$  – випадкова величина, то й  $\Delta x$  – також випадкове.

Коли ж обчислити  $\overline{\Delta x} = \langle \Delta x \rangle$ , в межах від  $[-\infty; +\infty]$  то виявляється, що  $\overline{\Delta x} = 0$ . Отже, ця величина не є достатньою мірою відхилення фізичної величини від свого середнього значення. Такою мірою є *дисперсія*:

$$D(x) = \sigma^2(x) = \overline{(x - \bar{x})^2} = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Корінь квадратний з дисперсії  $\sigma(x)$  – це стандартне або середньоквадратичне відхилення.

Для дискретного ряду значень фізичної величини дисперсію обраховують як

$$D(x) = \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2 W_i, \quad (2.1.16)$$

для неперервного –

$$D(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \rho(x) dx. \quad (2.1.17)$$

Дійсно:

$$\begin{aligned} D(x) &= \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2 W_i(x) = \sum_{i=1}^N (x^2 - 2x_i \langle x \rangle + \langle x \rangle^2) W_i(x) = \\ &= \sum_{i=1}^N x_i^2 W_i(x) - 2\langle x \rangle \sum_{i=1}^N x_i W_i(x) + \langle x \rangle^2 \sum_{i=1}^N W_i(x), \end{aligned}$$

враховуючи умову нормування ймовірностей (2.1.8),

$$\sum_{i=1}^N W_i(x) = 1,$$

остаточно маємо

$$D(x) = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2. \quad (2.1.18)$$

Можна використовувати наступні властивості дисперсії:

1. Середнє значення суми двох функцій рівне сумі їх середніх значень.
2. Постійний множник можна виносити за знак усереднення.
3. Середнє значення добутку функцій, кожна з яких функціонально залежна лише від окремих незалежних координат, дорівнює добутку їх середніх значень.
4. Дисперсія суми кількох незалежних випадкових величин дорівнює сумі їх дисперсій.

#### 4. Функція розподілу імовірностей. Розподіл імовірностей для значень випадкової фізичної величини

Ймовірність того, що дискретна випадкова величина  $x$  набуває значення менші від деякого заданого числа  $x_0$ , тобто  $x < x_0$ , визначається як:

$$W(x < x_0) = F(x_0) = \sum_{x_i < x_0} W_i. \quad (2.1.19)$$

Функцію  $F(x_0)$  називають *функцією розподілу імовірностей*.

Для неперервної фізичної величини функцію розподілу імовірностей визначають як:

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} \rho(x) dx, \quad (2.1.20)$$

де,  $\rho(x)$  – густина розподілу імовірностей і визначається як

$$\rho(x) = \frac{dF(x)}{dx}, \quad (2.1.21)$$

тоді розподіл імовірностей для значень випадкової фізичної величини має вигляд:

$$dF(x) = \rho(x) dx. \quad (2.1.22)$$

Для визначення середнього значення фізичної величини отримуємо, що:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x dF(x). \quad (2.1.23)$$

Отже, ймовірність того, що випадкова величина  $x$  набуває значень, що лежать в інтервалі  $x_1 < x < x_2$  може бути обчисленою як:

$$W(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} dF(x) = F(x_2) - F(x_1). \quad (2.1.24)$$

#### 5. Біноміальний розподіл імовірностей

Розглянемо приклад. Нехай, в посудині об'ємом  $V$  знаходиться  $N$  молекул, з'ясуємо якою є ймовірність того, що у виділеній частині об'єму  $\Delta V$  знаходиться  $n$  молекул газу. Для початку, нехай  $n = 2$ , молекулам присвоїмо номери 1 і 2. Тут можна виділити наступні повні групи несумісних подій:

1. Молекули 1 і 2 в  $\Delta V$ ;
2. Молекула 1 в  $\Delta V$ , а 2 – поза  $\Delta V$ ;
3. Молекула 2 в  $\Delta V$ , а 1 – поза  $\Delta V$ ;
4. Молекули 1 і 2 поза  $\Delta V$ .

Ймовірність цих подій можна обрахувати. Ймовірність знаходження молекули 1 в об'ємі  $\Delta V$  :

$$W(1) = \frac{\Delta V}{V},$$

а ймовірність знаходження молекули 1 поза межами об'єму  $\Delta V$  :

$$1 - W(1) = 1 - \frac{\Delta V}{V}.$$

Теж саме і для другої молекули:

$$W(2) = \frac{\Delta V}{V} \text{ і } 1 - W(2) = 1 - \frac{\Delta V}{V}$$

Тому ймовірність знаходження молекул 1 і 2 в об'ємі  $\Delta V$ , може розглядатись як дві незалежні події, отже відповідно до номеру виділених повних груп несумісних подій маємо:

$$W_1 = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 = W^2; \quad W_2 = \frac{\Delta V}{V} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right) = W(1 - W);$$

$$W_3 = \frac{\Delta V}{V} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right) = W(1 - W); \quad W_4 = (1 - W)^2.$$

Ймовірність того, що в об'ємі  $\Delta V$  обидві молекули є  $W(2) = W_1 = W^2$ , коли в об'ємі  $\Delta V$  – одна молекула (1 або 2), то  $W(1) = 2W(1 - W)$ . Нарешті, коли обох молекул в об'ємі  $\Delta V$  не має –  $W(0) = (1 - W)^2$ .

Коли замість двох молекул розглянути три, то одержимо  $W(3) = W^3$ ;  $W(0) = (1 - W)^3$ , крім проміжних випадків. Якщо тепер перейти до загального випадку, системи з  $n$  молекул, тоді маємо:

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} W^n (1 - W)^{N - n}$$

де,  $W^n (1 - W)^{N - n}$  – ймовірність того, що  $n$  молекул знаходяться в об'ємі  $\Delta V$ , а решта  $N - n$  – поза об'ємом. Але набори з  $n$  і з  $N$  молекулами відрізняються лише номером, а тому кількість подій є числом комбінацій з

$N$  по  $n$ , тобто  $\frac{N!}{n!(N - n)!}$ . Очевидно, що  $\sum_{n=0}^N W(n) = 1$ , бо події при різних  $n$

несумісні і утворюють певну групу.

$$\sum_{n=0}^N W_n = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N - n)!} W^n (1 - W)^{N - n} = (W + (1 - W))^N = 1^N = 1. \quad (2.1.25)$$

Для аналізу отриманого виразу (2.1.25) скористаємось формулою бінома Ньютона:

$$\sum_{n=0}^N W_n = \frac{N!}{0!N!} W^0 (1 - W)^N = (1 - W)^N;$$

$$n = 1, \frac{N!}{1!(N-1)!} W^1 (1-W)^{N-1} = N(W(1-W))^{N-1};$$

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

отже,

$$\sum_{n=0}^N W_n (W + (1-W))^N = 1^N = 1.$$

Залежність  $W(n)$  від числа молекул в об'ємі  $\Delta V$ , називають біноміальним розподілом ймовірностей, бо вона визначає загальну формулу бінома Ньютона для  $(W(1-W))^N$  значень.

Отже, біноміальний розподіл має вигляд:

$$W(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \quad (2.1.26)$$

де  $N$  – число частинок ідеального газу в об'ємі  $V$ ,  $n$  – число частинок в деякому фіксованому об'ємі  $\Delta V < V$ ,  $p$  – ймовірність події, коли частинка знаходиться в об'ємі  $\Delta V$ , а  $q = 1 - p$  – ймовірність протилежної події.

Граничні форми цього розподілу:

1.  $n \rightarrow \infty$  за умови, що  $p = \text{const}$  – нормальний розподіл Гауса;
2.  $n \rightarrow \infty$  за умови, що  $np = \text{const}$  – розподіл Пуассона.

## 6. Формула Стірлінга

При розв'язуванні статистичних задач маємо справу з величезним числом молекул, порядку  $10^{20}$ , а під час обчислень необхідно визначити факторіали від цих чисел. Прямим способом такі факторіали не вдається обчислити швидко, а тому бажаними є наближені формули.

Зручно розпочати з  $\ln N!$ :

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{n=1}^N \ln n.$$

З рис.2.1.1 видно що  $\ln N!$ , чисельно рівний площі фігури, обмеженої ступінчастою лінією,  $S = \sum_{n=1}^N \ln n$ . Коли розглянути криву  $y = \ln x$ , де  $x$  – неперервна величина (на рис.2.1) ця крива позначена суцільною лінією), площа такої кривої визначатиметься як:

$$S' = \int_1^N \ln x dx = x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N x \frac{dx}{x} = N \ln N - x \Big|_1^N = N \ln N - (N - 1).$$

$$\begin{cases} u = \ln x \\ dv = dx \\ du = \frac{dx}{x} \\ v = x \end{cases}$$

Очевидно, що  $S' < S$  і її можна більш точно визначити, коли до  $S'$  додати площі трикутників, що подані на малюнку. Площа одного з них: має основу  $\Delta n = 1$ , а висота рівна  $\ln(n+1) - \ln n$ , а

тому  $S_{\Delta n} = \frac{1}{2}(\ln(n+1) - \ln n)$ , отже:

$$\frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2}(\ln 3 - \ln 2) + \frac{1}{2}(\ln 4 - \ln 3) + \dots + \frac{1}{2}(\ln N - \ln(N-1)) = \frac{1}{2} \ln N.$$

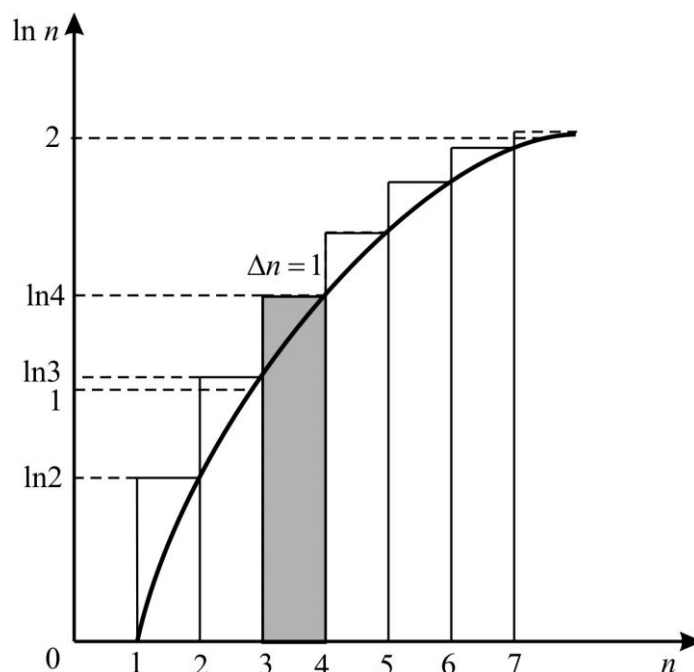


Рис. 2.1

Таким чином шукана площа  $S$  визначатиметься як:

$$S \approx N \ln N - N + 1 + \frac{1}{2} \ln N.$$

Але тому, що  $N! = e^S$ , отримаємо

$$N! = e^{N \ln N - N + 1 + \frac{1}{2} \ln N + 1} = e N^N e^{-N} \sqrt{N},$$

$$N! \cong e^{1-N} N^N \sqrt{N}.$$

Більш точні обчислення дають:

$$N! = \sqrt{2\pi} N^N e^{-N} \sqrt{N} e^{\theta(N)},$$



де  $|\theta(N)| < \frac{1}{12N}$ ,  $\sqrt{2\pi} < e$ .

Тому, що числа  $N$  для газів дуже великі, тому використовують більш простий вираз для обчислення факторіалів:

$$N! \approx e^{-N} N^N,$$

$$\ln N! \approx N \ln N - N = N(\ln N - 1),$$

а інколи й

$$\ln N! \approx N \ln N. \quad (2.1.27)$$

Формулу (2.1.27) називають *формулою Стірлінга*. Стірлінг, Джеймс (1692-1770) – шотландський математик. Сам не одержував цю формулу, але з ряду Стірлінга (розклад логарифму Гама-функції в ряд) вона одержується легко.

## 7. Розподіл Пуассона

Ми вже зазначали, що для обчислення ймовірностей при великих  $N$  зручно використовувати біноміальний розподіл (2.1.26),

$$W(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{N-n}.$$

Якщо використати формулу Стірлінга (2.1.27), то вона дає змогу спростити вираз біноміального розподілу. Оскільки  $N$  і  $N-n$  – дуже великі числа, тому за допомогою формули Стірлінга маємо:

$$N! = \sqrt{2\pi} N^N e^{-N} \sqrt{N} e^{\theta(N)},$$

$$N! \approx \sqrt{2\pi} N^N e^{-N} \sqrt{N},$$

$$n! \approx \sqrt{2\pi} n^n e^{-n} \sqrt{n}$$

$$(N-n)! = \sqrt{2\pi} (N-n)^{N-n} e^{-(N-n)} \sqrt{N-n}.$$

Використавши ряд інших спрощень і перетворень, одержуємо:

$$W(n) = \frac{\left(N \frac{\Delta V}{V}\right)^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} = \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!}. \quad (2.1.28)$$

Формулу (2.1.28) називають *розподілом Пуассона*. Вона визначає ймовірність того, що в об'ємі  $\Delta V$  виявляється  $n$  молекул (при середньому значенні число молекул в об'ємі  $\Delta V$  дорівнює  $\bar{n} = \langle n \rangle$ ), і справедлива, якщо загальне число молекул є значно більшим за їх середньоквадратичне значення  $\bar{n}^2 = \langle n^2 \rangle$ .

Розподіл Пуассона є граничним випадком біноміального розподілу за умови, що  $\langle n \rangle^2 \ll N$ , або коли  $\frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{\Delta V}{V} \rightarrow 0$ . Тому дисперсія випадкової

величини, що підлягає розподілу Пуассона, одержується з формули дисперсії, отриманої на основі біноміального розподілу, шляхом граничного переходу тобто:

$$D = N \frac{\Delta V}{V} = \langle n \rangle = \bar{n}. \quad (2.1.29)$$

### 8. Розподіл Гауса

Другий зручний граничний випадок біноміального розподілу використовується, коли не лише загальна кількість молекул  $N$  в розглядуваному об'ємі  $V$  дуже велика, але значними є число молекул  $n$  в області  $\Delta V$  виділеної частини об'єму і середнє число частинок  $N - \bar{n}$  поза об'ємом  $\Delta V$ .

Отже  $\bar{n} = N \frac{\Delta V}{V}$  не дуже близьке до  $N$ , а тому  $\Delta V$  не дуже малий порівняно з  $V$ , але й не дуже близький до нього.

Ймовірність того, що в елементі об'єму  $\Delta V$  виявиться  $n$  частинок, за умови, що середнє число частинок  $N - \bar{n}$  поза цим об'ємом досить велике, визначається формулою, яку називають розподілом Гауса:

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2D}} \quad (2.1.30)$$

Кількість молекул, що знаходяться в інтервалі від  $n$  до  $n \pm \delta n$ , причому  $\delta n$  досить мала, тоді густина ймовірності того, що число частинок знаходиться в інтервалі  $\delta n$ :

$$\rho(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2D}}. \quad (2.1.31)$$

В тому випадку, коли необхідно відшукати ймовірність того, що  $n$  молекул знаходяться в широкому інтервалі  $\Delta n$ , що не малий у порівнянні з середньоквадратичним відхиленням  $\sigma = \sqrt{D}$ , тоді:

$$W = \int_{n_1}^{n_2} \rho(n) dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \int_{n_1}^{n_2} e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2D}} dn. \quad (2.1.32)$$

Отже, середнє значення функції  $f(n)$  визначатиметься як:

$$\overline{f(n)} = \langle f(n) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(n) e^{-\frac{(n-\bar{n})^2}{2D}} dn. \quad (2.1.33)$$

Розподіл Гауса часто зустрічається на практиці і описує дуже велику кількість неперервних випадкових величин, тобто він годиться не лише для випадку, розглядуваного вище. Справа в тому, що розподіл Гауса є

граничним для ряду інших розподілів. Тому Гаусів розподіл інколи ще називають нормальним законом розподілу імовірностей.

Якщо неперервна випадкова величина підкоряється нормальному розподілу, то ймовірність того, що значення цієї випадкової величини  $x$  лежить в інтервалі від  $x$  до  $x \pm dx$ , визначається формулою:

$$dW(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2D}} dx, \quad (2.1.34)$$

де  $\bar{x}$  - середнє значення, а  $D = \overline{x^2} - \bar{x}^2$  - дисперсія випадкової величини  $x$ .

## 9. Ймовірність як міра несподіванки

Вірогідність якої-небудь події може бути мірою його несподіванки. Це – очевидно. Коли ймовірність мала, то подія здійснюється рідко, а тому відноситься до категорії несподіваних подій. І навпаки, коли ймовірність близька до одиниці, подія реалізується часто, а отже є рядовою, звичайною подією.

В теорії інформації за міру несподіванки події умовились брати натуральний логарифм його ймовірності, взятий з оберненим знаком:  $-\ln W$ . Розглянемо основні властивості ймовірності як міри несподіванки:

1.  $W < 1$ , а тому  $-\ln W > 0$ . Отже, несподіванка – величина додатня.
2. Коли подія достовірна то  $W = 1$ , а отже  $-\ln W = 0$ , тобто несподіванки ніякої немає.
3. Коли подія складається з двох незалежних простих подій, тоді ймовірність такої події  $W = W(1)W(2)$ . Несподіванка складної події дорівнює сумі несподіванок для незалежних простих подій, з яких вона складеться  $-\ln W = -\ln W(1) - \ln W(2)$ , а отже, є адитивною величиною.

Якщо як наслідок вимірювання виявилось, що дана подія здійснюється, стала достовірною, тоді несподіванка стала рівною нулю.

Зменшення несподіванки, що виявилось внаслідок вимірювання, можна розглядати як міру інформації, яка при цьому була одержана. Початкова несподіванка рівна  $-\ln W$ , а кінцева несподіванка рівна нулеві, а тому значення несподіванки рівна її початковому значенню, а тому  $-\ln W(A)$  є також мірою кількості інформації, одержаної в досліді, що показує – подія  $A$  здійснилась.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що розуміють під ймовірністю випадкової події?
2. Дайте означення густини ймовірності. Коли його треба застосовувати?
3. Чому дорівнює густина ймовірності незалежних подій?
4. Як обраховується ймовірність у визначеному інтервалі координати?
5. Записати умову нормування ймовірності.
6. Як обраховується ймовірність двох взаємно виключних подій?
7. Чому дорівнює ймовірність сумісного настання двох незалежних подій?

8. Дайте означення умовної ймовірності події?
9. Як обраховується умовна ймовірність події?
10. Як обраховується середнє значення випадкової неперервної величини?
11. Дайте означення дисперсії та середньоквадратичного відхилення.
12. Як обраховується дисперсія для дискретного ряду значень фізичної величини?
13. Як обраховується дисперсія для неперервного розподілу значень фізичної величини?
14. Перерахуйте властивості дисперсії.
15. Що називають функцією розподілу ймовірностей?
16. Як визначають функцію розподілу ймовірностей для неперервної фізичної величини?
17. Як обраховується середнє значення неперервної фізичної величини?
18. Як може бути обчисленою ймовірність того, що випадкова величина набуває значень, в певному інтервалі?
19. Що називають біноміальним розподілом ймовірностей?
20. Запишіть біноміальний розподіл ймовірностей. Назвіть величини.
21. Перерахуйте граничні форми біноміального розподілу.
22. В яких випадках можна застосовувати формулу Стірлінга?
23. Як графічно визначити  $\ln N!$ ?
24. Що називають розподілом Пуассона?
25. Граничним випадком якого розподілу є розподіл Пуассона?
26. За якої умови розподіл Пуассона є справедливим?
27. Що називають розподілом Гаусса?
28. За якої умови розподіл Гаусса є справедливим?
29. Як за допомогою розподілу Гаусса розраховується ймовірність знаходження випадкової величини в певному інтервалі?
30. Що прийнято брати за міру несподіванки події?
31. Назвіть основні властивості ймовірності як міри несподіванки.
32. В якому випадку несподіванка дорівнює нулю?

## **2.2 Основні поняття і принципи статистичної фізики**

### **2.2.1 Макроскопічний і мікроскопічний стани системи.**

1. Мікроскопічний опис макросистеми і статистичний характер макропроцесів.
2. Термодинамічна рівновага. Фазовий простір, фазова траєкторія.
3. Поняття про статистичний ансамбль системи.
4. Функція розподілу у фазовому просторі. Припущення про рівність середнього за часом середньому за статистичним ансамблем. Ергодична гіпотеза.
5. Макроскопічні величини як фазові середні мікроскопічних змінних.
6. Теорема Ліувілля про збереження фазового об'єму.

## 1. Мікроскопічний опис макросистеми і статистичний характер макропроцесів

Для опису стану макросистем (тіло макророзмірів чи система таких тіл) в статистичній фізиці спочатку будують її модель: виділяють елементарні структурні одиниці системи, встановлюють характер взаємодії між ними, визначають яким законам поведінки вони підлягають.

В статистичній фізиці розглядають лише такі системи, коли переважна форма руху структурних одиниць є неупорядкованою, безладною, хаотичною. В залежності від інтенсивності руху та взаємодії між частинками в такий тепловий рух втягуються речовини на різних структурних рівнях: спочатку молекули (кімнатні температури); потім атоми, а потім – електрони і іони (температура іонізації атомів –  $10^4$  К); при температурах  $10^6$  К – починаються ядерні перетворення.

Розглянемо макросистему, що складається із  $N$  однакових молекул. Можна виділити два рівні розгляду стану такої системи.

На першому рівні – мікроскопічному – аналізується рух кожної молекули. При цьому стан системи задається  $3N$  координатами (або узагальненими координатами  $q_i$ ) та  $3N$  проекціями імпульсу (або узагальненими імпульсами  $p_i$ ). Тоді, коли частинок у системі  $N$ , то така система, як це відомо з класичної механіки, повинна повністю описуватись  $6N$  змінними.

Отже, якщо однозначно задати  $3N$  узагальнених координат і  $3N$  узагальнених імпульсів, то це означає, що *заданий мікроскопічний стан системи*.

Оскільки молекули перебувають у неперервному русі, система весь час переходить із одного мікростану в інший. І такий опис стану системи в статистичній фізиці називають мікроскопічним або детальним.

Окрім приведеного мікроскопічного опису стану фізичної системи, коли потрібно знати практично нескінченне число параметрів, існує і інший, макроскопічний опис або крупноплановий. *При макроскопічному описі стану систем*, що складаються з великого числа частинок, у більшості випадків ми будемо вважати, що їх не менше  $10^{10}$  – це гази, рідини і тверді тіла, випромінювання і ін. У цьому випадку досить знати обмежену кількість параметрів, що описують поведінку системи в цілому, особливості її взаємодії з зовнішніми макротілами (тиск, об'єм, температура, ентропія і ін.). Це пов'язано з тим, що системи з великим числом частинок мають специфічні особливості.

По-перше, стан системи (макростан) не залежить від початкових умов для мікростанів.

По-друге, система, що перебуває в стаціонарних зовнішніх умовах, завжди приходять до рівноважного стану.

По-третє, цей процес встановлення рівноваги завжди є необоротним в часі.

Тому для опису макростану такої системи необхідно відмовитись від спроб прослідкувати в деталях за рухом всіх мікрочастинок системи, а скористатись невпорядкованістю та хаотичністю їх руху.

Ті чи інші стани руху частинки розглядаються як випадкові події, тобто закони їх поведінки описуються методами теорії ймовірності, отже, важливо знати закони розподілу ймовірностей, а макропараметри розглядати як статистичні величини.

Слід відзначити, що будь-які макроскопічні параметри є функціями мікроскопічних параметрів. Наприклад, тиск газу як макроскопічний параметр повністю визначається ударами молекул об стінку і переданим при цьому стінці імпульсом (мікроскопічними параметрами).

Отже, опис системи з обмеженим числом макроскопічних параметрів найзручніше використовувати в тому випадку, якщо система перебуває в стані термодинамічної рівноваги або близька до нього.

В умовах термодинамічної рівноваги поведінка системи виявляється найбільш простою і макроскопічні параметри, не залежать від часу. Дійсно, наприклад, для 1 моля газу в рівноважному стані його об'єм  $V$  і температура  $T$  повністю визначають його стан. Для складніших систем в стані рівноваги також виявляється потрібно знати невелике число макроскопічних параметрів, щоб відповісти на більшість практичних питань, пов'язаних із станом і поведінкою системи. При цьому зовсім не потрібно вдаватися до деталей руху кожної частинки, що входить до складу системи.

Будь-якому рівноважному макроскопічному стану газу при постійній температурі і тиску відповідає безліч різних положень і рухів молекул. Дійсно, при будь-якому стані газу відбувається безперервний рух молекул, їх переходи між збудженими станами і безперервний обмін між молекулами їх положеннями, енергією, кількістю руху і ін.

Таким чином, одному стану системи з макроскопічної точки зору відповідає величезне число її станів з мікроскопічної (молекулярною) точки зору. Причому ці стани системи змінюються безперервно, а макроскопічний стан залишається практично незмінним.

## **2. Термодинамічна рівновага. Фазовий простір, фазова траєкторія. Поняття про статистичний ансамбль системи**

Коли розглянути довільну систему (найпростіше – газ), то в початковий момент часу густина газу його температура й тиск в різних точках можуть бути різними. Але через деякий час всі ці величини

вирівнюються, а макрохарактеристики стають однаковими (тиск, густина, температура).

Взагалі, досліди і спостереження показують, що всяка обмежена за розмірами замкнена макросистема рано чи пізно завжди переходить в такий стан, при якому відсутні макрорухи в системі, а макропараметри є постійними. Такий стан називають *рівноважним* станом (бо система в такому стані може перебувати нескінченно довго, поки не зміняться зовнішні умови).

Рівноважний стан характерний тим, що для ізольованої системи ряд макропараметрів (температура, тиск, густина і т. ін. є однаковими в усіх точках системи). Процес переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний називають *релаксацією*. Для багатьох систем, особливо малих, час релаксації також малий. Наприклад, для газів за нормальних умов час релаксації складає мілісекунди. Процес релаксації – спонтанний процес, що є самовільним. Крім того він необоротний. Динамічність стану рівноваги також має місце.

Пам'ятаємо, що мікростан системи задається  $3N$  координатами та  $3N$  проєкціями імпульсу, які можна в загальному випадку замінити  $3N$  узагальненими координатами та  $3N$  узагальненими імпульсами  $(q_i, p_i)$ . Тому для опису системи, що складається з  $N$  частинок вводиться уявний гіпотетичний  $6N$ -вимірний простір всіх узагальнених координат і узагальнених імпульсів системи. Ці координати відкладаються вздовж декартових осей координат. Будь-який можливий мікростан системи (її фаза) зображають в такому  $6N$ -вимірному просторі як точку. Тоді весь простір буде набором різних фаз, тобто різних станів системи. Тому це простір і називають *фазовим простором*.

Якщо система зв'язана або має внутрішні обмеження вільності, тобто може мати не  $3N$ , а  $f$  ступенів вільності, то для неї фазовий простір матиме  $2f$  вимірів. Таким чином, для будь-якої фізичної системи можна вибрати свій фазовий простір. Реальна система в певний момент часу знаходиться в одному з можливих мікростанів, тобто завжди зображається однією точкою у фазовому просторі. Але в реальній системі відбувається рух складових її частинок, завдяки чому безперервно змінюються і її мікростани. Зміна мікростану системи з часом зобразиться у фазовому просторі деякою лінією, так званою *фазовою траєкторією*. Рівняння  $\Phi$  – траєкторії задають за допомогою  $6N$  функцій:  $q_i(t)p_i(t), i = 1, \dots, 3N$ , які можна відшукати розв'язавши, наприклад, рівняння Гамільтона:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (2.2.1)$$

Функція Гамільтона (для вільних від зв'язків частинок і потенціальних сил, діючих на них) – це енергія системи, яка є функцією узагальнених координат і імпульсів частинок такої системи:

$$H = E(q_i, p_i).$$

У декартових координатах

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N).$$

Перший доданок – це повна кінетична енергія частинок, другий – потенціальна енергія їх взаємодії одна з іншою та зовнішніми тілами.  $\lambda$  позначає параметри зовнішнього впливу на систему (наприклад, характеристики накладених полів, об'єм і ін.) Дуже часто потенціальну енергію можна подати у вигляді суми послідовних доданків, перший з яких визначає взаємодію кожної з частинок з зовнішніми полями, другий – задає потенціальну енергію попарної взаємодії частинок, наступні доданки матимуть більш складну природу взаємодій:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) + \dots$$

Якщо взаємодія між молекулами відсутня або вона така, що нею можна знехтувати, тоді

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i). \quad (2.2.2)$$

Систему, потенціальну енергію якої можна подати за допомогою формули (2.2.2), в статистичній фізиці називають ідеальним газом.

Розглянемо деякі властивості фазових траєкторій. Будь-яку траєкторію системи у фазовому просторі можна визначити за допомогою  $6N$  початкових умов (однією початковою точкою), тобто якщо задати  $3N$  значень узагальнених координат і  $3N$  значень узагальнених імпульсів в початковий момент (коли  $t = 0$ ). Траєкторія системи у фазовому просторі не може перетинатися, хоча може бути замкненою. Це пов'язано з тим, що в механічній системі за одних і тих самих початкових умов мікростан системи повинен бути однозначним.

Елемент об'єму у фазовому просторі аналогічно до реального простору дорівнює добутку елементарних змін його координат:



$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i = dq dp. \quad (2.2.3)$$

Об'єм фазового простору, який відповідає даному макростану системи визначається граничними значеннями  $q, p$ :

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int_{q_{1\min} p_{3N\min}}^{q_{1\max} p_{3N\max}} dq_1 \dots dp_{3N}.$$

$\Phi$  - простір можна розбити на два підпростори: простір імпульсів і простір конфігурацій. Інколи  $\Phi$  - простір розбивають на  $N$  підпросторів, що відповідають кожній частинці. Ці простори називають  $\mu$ -просторами, вони 6-вимірні.

Для однієї частинки об'єм  $\Phi$  - простору можна визначити так:

$$\Gamma_1 = \gamma = \int d\gamma = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$$

причому частинка розміщуватиметься в посудині об'ємом  $V$ , а енергія частинки змінюватиметься від 0 до  $E_0$ . Положення частинки в просторі не зв'язано з імпульсом, а тому

$$\gamma = \int dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = V \int dp_x dp_y dp_z.$$

Для відшукування границь зміни проекцій імпульсу врахуємо зв'язок між енергією і імпульсом:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Якщо  $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$ , то  $0 \leq p \leq p_0$ , де  $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$ . Можливі будь-які напрямки руху, тому

$$-p_0 \leq p_x \leq p_0; -p_0 \leq p_y \leq p_0; -p_0 \leq p_z \leq p_0.$$

Але у будь-який момент часу

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p_0^2.$$

Звідси видно, що всі дозволені мікростани частинки заповнюють у підпросторі імпульсів сферу радіусом  $p_0$ . Її об'єм дорівнює

$$\int dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi p_0^3.$$

Для фазового об'єму  $\gamma$  отримаємо співвідношення

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon_0)^{3/2}. \quad (2.2.4)$$

Звідси випливає, що усім мікростанам частинки з енергіями від  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$  відповідатиме елементарний фазовий об'єм

$$d\gamma = \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.2.5)$$

Нехай в посудині, об'єм якої  $V$  перебуває  $N$  однакових частинок. Необхідно відшукати фазовий об'єм  $\Gamma$  для всієї системи, якщо повна енергія частинок може набувати будь-яких значень від  $0$  до  $E$ .

Кожна з частинок може розміщуватись у будь-якому місці об'єму  $V$  і мати будь-який напрямок руху. Взаємодія між молекулами зумовлює зміну їх енергії, але всі допустимі значення енергії однієї частинки належать проміжку  $[0, E]$ .

Розіб'ємо фазовий простір на підпростори координат і імпульсів:

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i \int \prod_{i=1}^N (dp_x dp_y dp_z)_i. \quad (2.2.6)$$

Координати усіх частинок змінюються незалежно в межах об'єму, що займає газ. Тому

$$\int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i = \prod_{i=1}^N \int (dx dy dz)_i = V^N.$$

Енергія системи дорівнює сумі кінетичних енергій частинок. При цьому повинна виконуватись нерівність:

$$0 \leq \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i \leq E, \quad (2.2.7)$$

ця нерівність вказує на те, що проекції імпульсів не є незалежними. Кожна з проекцій перебігає увесь інтервал своїх значень між  $-\sqrt{2mE}$  і  $+\sqrt{2mE}$ . Звідси випливає, що нерівність (2.2.7) виокремлює у просторі імпульсів сферу, радіус якої  $R = \sqrt{2mE}$ , центр якої розміщується у початку координат. Інтеграл за імпульсами (у формулі (2.2.6) другий співмножник) дорівнює об'єму цієї сфери.

Кількість вимірів у просторі імпульсів дорівнює  $3N$ . Враховуючи розмірність, можна стверджувати, що об'єм  $3N$ -вимірної кулі повинен бути пропорційним  $R^{3N}$ . Чисельне значення коефіцієнту пропорційності нам не знадобиться.

Таким чином, отримуємо, що

$$\Gamma = D_N E^{\frac{3N}{2}} V^N, \quad (2.2.8)$$

де  $D_N$  – сталий множник, що не залежить від енергії і об'єму системи. Відшукаємо ще елемент фазового об'єму газової системи, що припадає на інтервал енергій  $dE$ . Він дорівнює

$$d\Gamma = \text{const} V^N E^{\frac{3N}{2}-1} dE, \quad (2.2.9)$$

### 3. Функція розподілу в фазовому просторі. Припущення про рівність середнього за часом середньому за статистичним ансамблем. Ергодична гіпотеза

Ми вже з'ясували, що у класичному випадку мікростан системи визначається положенням відповідної фазової точки у  $\Phi$ -просторі. А з квантової механіки відомо, що стан квантової системи можна задати за допомогою квантових чисел всіх мікрочастинок такої системи. Коли система переходить з одного мікростану до іншого, то положення фазової точки у фазовому просторі змінюється, або змінюється набір квантових чисел. При цьому різні параметри системи змінюють свої значення в залежності від мікростанів системи.

Статистичні закономірності в системі проявляють себе перш за все у тому, що реалізують себе різноманітні імовірності різних мікростанів, а разом з ними імовірності для значень фізичних величин, які описують всю систему в цілому.

Нехай існує певний дискретний ряд станів системи (що відповідає квантовому рівню її розгляду). За досить великий проміжок часу  $T$  система проходить багато разів через всі мікростани, причому в кожному з них перебуває час  $t_i$ . Тоді

$$W_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T}. \quad (2.2.10)$$

$i$  є імовірність  $i$ -ого стану. Сукупність чисел  $W_i$  утворює розподіл ймовірностей для станів системи.

Якщо система класична, то ймовірність того, що зображаюча точка знаходиться в певному елементарному околі  $d\Gamma$  точки  $(q, p)$  фазового простору:

$$dW(q, p) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T},$$

де  $T$  – час спостереження за системою,  $dt$  – час знаходження зображаючої точки в околі  $d\Gamma(q, p)$  за час  $T$ . Цю ймовірність називають ймовірністю за часом.

Очевидно, що  $dW(q, p)$  пропорційна  $d\Gamma$ :

$$dW(q, p) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T} = \rho(q, p)d\Gamma. \quad (2.2.11)$$

Тоді можемо ввести  $\rho(q, p) = \frac{dW(q, p)}{d\Gamma(q, p)}$  – густину ймовірності у фазовому просторі.

У 1902 році Гіббс запропонував замість того, щоб тривалий час спостерігати за однією системою, розглянути одночасно сукупність тотожних систем, які перебувають в одному макростані і відрізняються

тільки мікростанами. Сукупність різних мікростанів, сумісних з одним з макростанів системи, називають статистичним ансамблем або ансамблем Гіббса.

Тому, розглянемо замість однієї системи велике число (у граничному випадку – нескінченність) однакових систем, причому кожна з них перебуває в одному з можливих мікростанів досліджуваної системи. Тоді природно поставити питання: чи часто серед членів ансамблю зустрінемо такі, що перебувають в  $i$ -тому мікростані системи. Коли число членів ансамблю  $N$ , а серед них кількість членів, що перебувають в  $i$ -тому мікростані є  $n_i$ , то тоді ймовірність того, що система реалізує  $i$ -ий квантовий стан, дорівнює

$$W_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}. \quad (2.2.12)$$

Для класичних систем ймовірність того, що зображаюча точка знаходиться в певному елементарному околі  $d\Gamma$  точки  $(q, p)$  фазового простору:

$$dW(q, p) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{dn}{n}, \quad (2.2.13)$$

де  $n$  – число систем в ансамблі,  $dn$  – число систем, зображаюча точка яких знаходження в околі  $d\Gamma(q, p)$ . Цю ймовірність називають ймовірністю за ансамблем. Тоді густину ймовірності у фазовому просторі

$$\rho(q, p) = \frac{dW(q, p)}{d\Gamma(q, p)}. \quad (2.2.14)$$

називають ще густиною фазових точок або функцією статистичного розподілу. Величина  $\rho(q, p)$  визначає густину розподілу ймовірностей мікростанів, фазові точки яких попадають одиничний фазовий об'єм простору  $d\Gamma(q, p)$  поблизу зображаючої точки  $(q, p)$ . Відшукання цієї функції головне завдання статистичної фізики. Коли  $\rho(q, p)$  – відома, то можна визначити параметри системи як цілої.

Системи, для яких

$$dW(q, p) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{dn}{n} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T}. \quad (2.2.15)$$

називаються ергодичними.

В статистичній фізиці припускається, що закон розподілу ймовірностей для ансамблю буде таким самим як і для часової послідовності мікростанів однієї системи. Це твердження складає зміст ергодичної гіпотези, яка є одним з основних принципів статистичної фізики.

#### 4. Макроскопічні величини як фазові середні мікроскопічних змінних

Знаючи функцію розподілу ймовірностей мікроскопічних станів, можна розрахувати *середнє значення фізичних величин* – макроскопічні характеристики системи. Для дискретного ряду станів, коли величина  $L$  набуває значення  $L_i$ , імовірність реалізації яких  $W_i$ , тоді

$$\bar{L} = \sum_i L_i W_i, \quad (2.2.16)$$

Сумуємо тут за усіма можливими квантовими станами системи. При цьому розподіл ймовірностей  $W_i$  повинен бути нормований умовою

$$\sum_i W_i = 1. \quad (2.2.17)$$

Якщо величина  $L = L(q, p)$  є непевною характеристикою, тоді у класичній статистичній фізиці, враховуючи співвідношення (2.2.14), матимемо:

$$\bar{L} = \int L(q, p) \rho(q, p) d\Gamma, \quad (2.2.18)$$

Інтегрування проводиться за всім фазовим простором. Функцію статистичного розподілу  $\rho(q, p)$  нормують за допомогою умови

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = 1. \quad (2.2.19)$$

Фізичний зміст рівностей (2.2.17) і (2.2.19) полягає у реалізації якогось з можливих станів системи як достовірної події.

Отже, ми таким способом маємо змогу обчислити будь-яку макрохарактеристику системи, точніше її середнє значення, яку ми і вимірюємо експериментально за допомогою приладів.

Мікростани з плином часу змінюються, і це призводить до зміни фізичних характеристик системи. Відповідні їм значення макроскопічних величин, тобто середні значення величин, не дорівнюють «миттєвим» значенням.

#### 5. Теорема Ліувілля про збереження фазового об'єму

Для визначення функції статистичного розподілу необхідно знати її властивості та особливості. Але спочатку відзначимо ще одну особливість статистичної фізики:

Основні закономірності статистичної фізики порівняно мало залежать від конкретних властивостей частинок та від характеру їх взаємодії (зокрема від того, квантовий чи класичний характер має рух частинок.)

Це означає, що статистичні закони мають якісну своєрідність, що це особливого роду закономірності.

Якщо розглянути класичну систему, то її мікростан ми описуємо за допомогою точок у фазовому просторі. Послідовний рух цих точок

зображає послідовність різних мікростанів системи. Сукупність одержаних точок в просторі будуть розподілені з густиною, що в кожній точці пропорційна функції статистичного розподілу  $\rho(q, p)$ .

Для рівноважних систем функція розподілу  $\rho(q, p)$  не залежить від часу явно. Отже, в будь-якому місці фазового простору густина фазових точок з часом не змінюється.

Формально рух всіх фазових точок можна розглядати як рух «молекул газу» в  $2f$  вимірному просторі, а тому до них можна застосувати рівняння неперервності, що зображає закон збереження кількості частинок (в даному випадку фазових точок), тобто:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0, \quad (2.2.20)$$

але  $\vec{j} = \rho \vec{v}$ , де  $\vec{v}$  – узагальнена швидкість зміни координат  $\Phi$ -точки. Тому

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \dot{q} + \rho \dot{p}) = 0.$$

Або

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = 0.$$

Оскільки функція статистичного розподілу явно від часу не залежить, тому

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

тоді й

$$\sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = 0,$$

або

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^f \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \\ & = \sum_{i=1}^f \rho \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^f \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

В статистичній фізиці рух класичної системи зручно описувати за допомогою рівнянь Гамільтона (2.2.1), що ми отримували в аналітичній механіці, враховуючи ці рівняння отримуємо, що

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

тобто

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0.$$

Тому у рівності (2.2.21)

$$\sum_{i=1}^f \rho \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0,$$

а отже й

$$\sum_{i=1}^f \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (2.2.22)$$

Але

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right),$$

де  $\frac{dq_i}{dt} = \dot{q}_i$ ,  $\frac{dp_i}{dt} = \dot{p}_i$ . Враховуючи (2.2.20) і (2.2.22) дістаємо висновку, що

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (2.2.23)$$

Отже, функція статистичного розподілу постійна вздовж траєкторії фазових точок у фазовому просторі. Це твердження і відображає зміст *теорему Ліувілля*.

Співвідношення (2.2.23) означає також, що коли рухатись вздовж траєкторії фазової точки, то значення  $\rho(q, p)$  залишається незмінною, хоча  $q$  і  $p$  змінюються. Враховуючи цей факт, можна одержати важливий наслідок. Нехай в момент часу  $t_1$  в елементі фазового об'єму  $d\Gamma_1$ , буде знаходитись  $dn$  фазових точок. Через деякий час, в момент  $t_2$  ці точки займуть об'єм  $d\Gamma_2$ , причому

$$dn = \rho d\Gamma_1 = \rho d\Gamma_2,$$

або

$$d\Gamma_1 = d\Gamma_2.$$

Отже, елемент фазового об'єму не змінюється, хоча його форма може бути якою завгодно. Крім того, це свідчить проте, що газ  $\Phi$ - точок є нестисливим.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що називають макросистемою?
2. Як задається мікроскопічний стан макросистеми?
3. Що таке макроскопічні параметри системи? Як вони себе поведуть умовах термодинамічної рівноваги системи?
4. Що називають фазовим простором системи, фазовою траєкторією?
5. Як відшукати фазовий об'єм макросистеми?
6. Що називають ймовірністю, густиною ймовірності за часом для станів системи? .
7. Що називають статистичним ансамблем (ансамблем Гіббса)?
8. Дайте означення ймовірності за ансамблем.

9. Що називають густиною фазових точок (функцією статистичного розподілу)?
10. Сформулюйте ергодичну гіпотезу.
11. Як із функції розподілу можна розрахувати середнє значення фізичних величин системи?
12. Сформулюйте та доведіть теорему Ліувілля про збереження фазового об'єму.

## 2.3 Розподіли Гіббса

### 2.3.1 Мікроканонічний і канонічний розподіли Гіббса.

1. Зв'язок статистичного розподілу із адитивними законами збереження.
2. Мікроканонічний розподіл в класичній статистиці.
3. Квазінезалежні підсистеми і канонічний розподіл Гіббса.  
Фізичний зміст модуля канонічного розподілу.

#### 1. Зв'язок статистичного розподілу із адитивними законами збереження

Теорема Ліувілля встановлює, що класична функція розподілу  $\rho(q, p)$  є інтегралом руху, одночасно вона є функцією від змінних  $q, p$ . Отже, в першу чергу, ці змінні повинні змінюватись для рівноважного стану системи так, щоб їх набір також був відповідний для інтегралу руху. Тоді  $\rho(q, p)$  повинна залежати від таких параметрів системи, які є також інтегралами руху для такої системи. Якщо систему можна розділити на дві квазінезалежні частини, тоді у такому разі згідно теореми про множення ймовірностей маємо:

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2,$$

тобто густина розподілу ймовірностей – є величина мультиплікативна. Адитивну ж величину підібрати неважко, якщо прологарифмувати праву і ліву частину рівняння (2.3.1), а саме:

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2.$$

Отже, логарифм густини функції статистичного розподілу  $\ln \rho(q, p)$  є адитивною величиною, причому також інтегралом руху; він повинен в такому разі, залежати від адитивних механічних інтегралів.

В механіці таких інтегралів сім: повний імпульс системи  $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$  як цілого, повний момент імпульсу системи  $\vec{L}(L_x, L_y, L_z)$  як цілого і повна енергія системи  $E$ .



В статистичній фізиці розглядають лише внутрішні рухи частинок системи, а це означає, що систему відліку можна пов'язати із центром мас

системи, для якого  $\vec{p} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = 0$  і  $\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{L}_i = 0$ . Отже,

$$\rho = \rho(E(q, p)).$$

Аналогічно можна встановити, що і для квантового випадку – імовірність даного квантового мікростану визначається тільки енергією системи в цьому мікростані:

$$W_i = W_i(E).$$

Одержані висновки – це все, що можна отримати з законів механіки. Більшої інформації з опису механічного стану одержати неможна. Але визначити явний вигляд  $\rho$  і  $W_i$ , ми у цьому випадку не можемо, бо вказаної інформації не досить.

Щоб встановити явний вигляд  $\rho$  чи  $W_i$  механічних уявлень замало. Потрібно встановити додаткові припущення про властивості системи, що не зводяться до механічних.

## 2. Мікроканонічний розподіл в класичній статистиці

Яким же способом встановлюють вигляд функції статистичного розподілу? Її підбирають і постулюють. Вона повинна бути такою, щоб всі наслідки з неї були підтвержені експериментально.

При підборі вигляду функції статистичного розподілу можливі два випадки або два підходи. Для цього розглянемо розподіл ймовірності для двох ступенів ізольованості системи:

а) повністю замкнену систему, що перебуває у стані теплової рівноваги, стан такої системи будемо описувати за допомогою ансамблю систем з рівними енергіями (*мікроканонічний розподіл*);

б) система є підсистемою великої замкненої системи, що перебуває у стані теплової рівноваги. Підсистема може обмінюватись з іншою частиною системи енергією, а її стан описуватимемо за допомогою ансамблю систем з різними енергіями (*канонічний розподіл*).

Розглянемо спочатку ансамбль однакових макросистем, що мають однакові енергії, в такому разі потрібно відшукати ймовірність того, що замкнена система перебуває у рівновазі і в даному мікростані. Такий ансамбль називають мікроканонічним, а відповідну функцію розподілу – мікроканонічною.

Для встановлення мікроканонічного розподілу використовують *постулат мікроканонічного розподілу* (постулат рівноймовірності мікростанів): *Всі мікростани рівноважної макросистеми є рівно ймовірними.*

Коли система перебуває у рівновазі, то вона за досить великий проміжок часу пройде майже через усі доступні для неї мікростани.

В силу постулату мікроканонічного розподілу час знаходження системи в кожному мікростані приблизно однаковий. Це – ще одна з форм формулювання мікроканонічного розподілу, що еквівалентна ергодичній гіпотезі.

Встановимо математичний вигляд мікроканонічного розподілу, для нього всі системи ансамблю рівноважні, ізольовані та мають енергію  $E_0 = E(q, p) = \text{const}$  – це рівняння поверхні у  $\Phi$ -просторі. Функція статистичного розподілу відмінна від нуля на цій поверхні і рівна нулеві в усіх інших фазових точках, які не належать поверхні. Тому, що всі мікростани рівно ймовірні, то функцію мікроканонічного розподілу можна записати так:

$$\rho(q, p) = A \cdot \delta(E_0 - E(q, p)), \quad (2.3.2)$$

де  $A = \text{const}$  – стала нормування,  $\delta(E_0 - E(q, p))$  –  $\delta$ -функція Дірака.

Основні властивості  $\delta$ -функції:

$$1) \delta(E_0 - E(q, p)) = \begin{cases} \infty, & E = E_0; \\ 0, & E \neq E_0. \end{cases}$$

$$2) \int_{E_1}^{E_2} \delta(E_0 - E(q, p)) dE = \begin{cases} 1, & E_1 \leq E_0 \leq E_2; \\ 0, & E < E_1 \cup E > E_2. \end{cases}$$

3) для будь-якої функції  $f(E)$

$$\int_{E_1}^{E_2} f(E) \delta(E_0 - E(q, p)) dE = \begin{cases} f(E_0), & E_1 \leq E_0 \leq E_2; \\ 0, & E < E_1 \cup E > E_2. \end{cases}$$

Якщо  $\rho(q, p)$  – відома, тоді  $dW(q, p) = \rho(q, p) d\Gamma$ , отже

$$dW(q, p) = \text{const} \cdot \delta(E_0 - E) d\Gamma. \quad (2.3.3)$$

Використовувати на практиці  $dW(q, p)$  для обчислення середніх значень фізичних величин не можна, бо необхідно замінити  $d\Gamma$  на  $dE$ , тому потрібно встановити зв'язок між цими диференціалами.

Нехай, об'єм  $\Phi$ -простору, що обмежений поверхнею постійної енергії  $E_0 = E(q, p)$ , є  $\Gamma(E)$ . Тоді

$$d\Gamma = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{E=E_0} dE,$$

отже,

$$dW(q, p) = \text{const} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{E=E_0} \delta(E_0 - E) dE, \quad (2.3.4)$$

причому, зазвичай, функція  $dW(q, p)$  задовольняє умові нормування:

$$\int_{\Gamma} dW(q, p) d\Gamma = 1,$$

тому

$$\text{const} = \frac{1}{\int_{\Gamma} \rho(q, p) d\Gamma}.$$

### 3. Квазінезалежні підсистеми і канонічний розподіл Гіббса. Фізичний зміст модуля канонічного розподілу

Розділимо макроскопічну систему на частини, що слабо взаємодіють між собою. За певних умов це можуть бути окремі атоми, молекули чи підсистеми, що складаються з великої кількості мікрочастинок.

Домовимось виділені підсистеми обирати так, щоб вони були квазінезалежні (майже незалежні), тобто щоб енергія їх взаємодії була мала порівняно з енергією окремої підсистеми. Тоді повна енергія всієї системи дорівнюватиме:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i, \quad (2.3.5)$$

де  $E_i$  – енергія  $i$ -ї підсистеми. Такі системи називають квазінезалежними підсистемами.

Взаємодія примушує підсистеми переходити з одних мікростанів до інших. Надзвичайно складний і заплутаний характер взаємодії між величезним числом підсистем дозволяє вважати влучання підсистем в той чи інший мікростан – як випадкову подію.

Оскільки взаємодія між підсистемами дуже мала, тому протягом тривалого проміжку часу мікростан даної підсистеми не залежить від мікростанів решти підсистем досліджуваної макроскопічної системи.

Мікростани підсистем статистично незалежні, тому ймовірність мікростану всієї макросистеми дорівнює добутку ймовірностей мікростанів окремих підсистем, тобто

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot \dots \cdot W_n = \prod_{i=1}^n W_i. \quad (2.3.6)$$

Або

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \dots \cdot \rho_n = \prod_{i=1}^n \rho_i. \quad (2.3.7)$$

Тепер розглянемо ансамбль з квазінезалежних підсистем, що перебувають у рівновазі. Члени такого ансамблю відрізняються і за енергіями, а тому для цього випадку необхідно відшукати ймовірність мікростанів квазінезалежної підсистеми при різних значеннях енергії.

Такий ансамбль називають *канонічним*, а відповідний розподіл ймовірностей – *канонічним*.

Ми вже побачили, що для канонічного ансамблю  $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \dots \cdot \rho_n$ , причому  $\rho_i = \rho_i(E)$ . Звідси одержимо:

$$\ln \rho = \sum_{i=1}^n \ln \rho_i. \quad (2.3.8)$$

Отже,  $\ln \rho$  – адитивна функція енергії, причому вона в силу теореми Ліувілля є інтегралом руху.

Найпростішою адитивною функцією для  $\ln \rho$  є лінійна функція від енергії:

$$\ln \rho = \alpha + \beta E(q, p), \quad (2.3.9)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – постійні величини.

Дійсно:

$$\begin{cases} \ln \rho_1 = \alpha + \beta E_1(q, p), \\ \ln \rho_2 = \alpha + \beta E_2(q, p); \end{cases} \quad (2.3.10)$$

виконаємо додавання двох рівнянь системи (2.3.10)

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 = 2\alpha + \beta(E_1 + E_2), \quad (2.3.11)$$

тобто  $\ln \rho$  – є функцією повної енергії. Отже, експонуючи вираз (2.3.11), одержимо:

$$\rho = e^\alpha e^{\beta E(q, p)},$$

або, позначивши за  $e^\alpha = \frac{1}{Z}$ , а за  $\beta = -\frac{1}{\theta}$ , отримаємо

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(q, p)}{\theta}}, \quad (2.3.12)$$

де

$$\frac{1}{Z} \int e^{-\frac{E(q, p)}{\theta}} d\Gamma = 1, \quad (2.3.13)$$

а  $Z = \int e^{-\frac{E(q, p)}{\theta}} d\Gamma$ . Функція  $\rho(q, p)$  і є класичною канонічною функцією розподілу для квазінезалежної підсистем, що перебуває у рівноважній макросистемі. Функція розподілу є нормованою відповідно до умови (2.3.13), в якій  $Z$  – статистична сума розглядуваної макросистеми. Отже, класичний канонічний розподіл Гіббса матиме вигляд:

$$dW(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(q, p)}{\theta}} d\Gamma. \quad (2.3.14)$$

Може скластися враження, що *канонічний розподіл Гіббса* було отримано без додаткових припущень. Однак це не так: розподіл (2.3.14)

ґрунтується на таких самих аксіоматичних положеннях, що й мікроканонічний: ймовірність стану квазінезалежної підсистеми визначається енергією лише за умови рівномірності всіх мікростанів з однією й тією ж енергією.

В основу статистичної фізики можуть бути покладені як мікроканонічний так і канонічний розподіли. З теоретичних міркувань зручніше виходити з властивостей замкненої системи, як відносно більш простого об'єкту дослідження. Тому надалі, як зазвичай, так і робиться, ми будемо вважати основним постулат про мікроканонічний розподіл.

Порівняємо якісно ці два типи розподілів. Якщо канонічний розподіл описує макроскопічну систему, то для нього характерна гострота піка (рис. 2.2), що визначає концентрацію найбільш часто реалізованих мікростанів біля деякого найбільш імовірного значення енергії  $E_{ім}$ . Ширина піка зазвичай настільки мала, що у порівнянні із висотою його можна порівняти із  $\delta$ -функцією мікроканонічного розподілу (рис. 2.3).

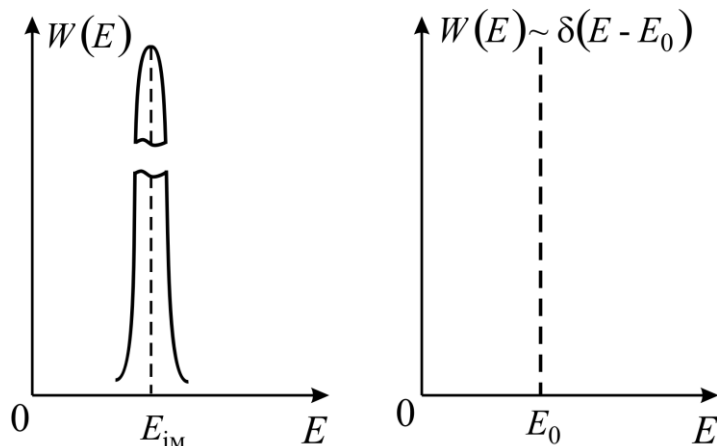


Рис. 2.2

Рис. 2.3

Обидва розподіли на практиці дають однакові результати. Різниця між ними проявляє себе лише при розгляді питань про флуктуації енергії. Для мікроканонічного розподілу  $\delta_E = 0$ , а для канонічного становить малу, але скінчену величину.

З'ясуємо фізичний зміст константи  $\theta$  в функції статистичного розподілу  $\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(q, p)}{\theta}}$ . Величину  $\theta$  називають модулем канонічного розподілу, його зміст можна розкрити, аналізуючи одержані формули (2.3.7), (2.3.12 – 2.3.14).

І особливість  $\theta$  – це макроскопічна величина, вона є характеристикою рівноважної макросистеми – термостата, в якому перебуває досліджувана підсистема.

II особливість  $\theta > 0$ , бо інакше при збільшенні енергії ймовірність станів підсистеми буде необмежено збільшуватись, що фізично неможливо, а отже, виключено.

Нехай два термостати 1 і 2 мають значення модуля канонічного розподілу  $\theta_1$  і  $\theta_2$ , тоді для цих систем:

$$\rho_1(q, p) = \frac{1}{Z(\theta_1)} e^{-\frac{E_1(q, p)}{\theta_1}} ; \rho_2(q, p) = \frac{1}{Z(\theta_2)} e^{-\frac{E_2(q, p)}{\theta_2}} .$$

Коли обидва термостата об'єднати в один, дочекатись доки об'єднана система перейде до рівноважного стану, тоді для неї функція статистичного розподілу матиме вигляд

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z(\theta)} e^{-\frac{E(q, p)}{\theta}} ,$$

де  $E = E_1 + E_2$ . Але можна вважати, що частини цієї об'єднаної системи є квазінезалежними, тому

$$\rho(q, p) = \rho_1(q, p) \cdot \rho_2(q, p),$$

а отже,

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z(\theta_1)Z(\theta_2)} e^{-\frac{E_1(q, p)}{\theta_1} - \frac{E_2(q, p)}{\theta_2}} ,$$

Неважко побачити, що коли  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ , то

$$\frac{1}{Z(\theta_1)Z(\theta_2)} = \frac{1}{Z(\theta)} ,$$

а

$$e^{-\frac{E_1(q, p)}{\theta_1} - \frac{E_2(q, p)}{\theta_2}} = e^{-\frac{E_1(q, p) + E_2(q, p)}{\theta}} .$$

Таким чином, якщо дві системи перебувають у рівновазі, тоді  $\theta_1 = \theta_2 = \theta$  – це III особливість модуля канонічного розподілу.

Отже: модуль канонічного розподілу є фізичною характеристикою рівноважних систем і володіє усіма властивостями термодинамічної температури.

### 2.3.2 Розподіли Максвелла і Больцмана як частинні випадки канонічного розподілу Гіббса

1. Розподіл Максвелла. Молекула ідеального газу як квазінезалежна підсистема. Розподіл молекул за імпульсами, швидкостями та енергіями.
2. Розподіл Больцмана. Розподіл молекул за координатами. Розподіл молекул за висотою у полі сил тяжіння. Барометрична формула.

## 1. Розподіл Максвелла. Молекула ідеального газу як квазінезалежна підсистема. Розподіл молекул за імпульсами, швидкостями та енергіями

Розподіл Максвелла-Больцмана можна розглядати як частинний випадок канонічного розподілу Гіббса.

*Розподіл Максвелла* – це розподіл молекул ідеального одноатомного газу за імпульсами, швидкостями або енергіями. Його можна одержати на основі канонічного розподілу Гіббса, не звертаючись до складних обчислень, як це робиться в елементарній молекулярно-кінетичній теорії газів.

Окремі частинки ідеального газу задовольняють вимогам, що ставляться перед квазінезалежними підсистемами. Енергія газу рівна сумі миттєвих значень енергій атомів, бо атоми на віддалі не взаємодіють. Лише зіткнення між атомами переводять одну частинку з одного стану в інший, а між зіткненнями вони рухаються повністю незалежно. Отже, поведінка кожної молекули задовольняє вимогам, що ставляться перед квазінезалежними підсистемами рівноважної системи молекул одноатомного ідеального газу. Отже, для кожної частинки можна застосувати канонічний розподіл Гіббса.

Будемо вивчати одноатомний ідеальний газ в силовому полі. За квазінезалежну підсистему виберемо одну молекулу. Її енергія:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}). \quad (2.3.15)$$

У даному випадку канонічний розподіл Гіббса визначає ймовірність того, що координати молекули розташовані в околі  $dV$  точки простору з радіус-вектором  $\vec{r}$ , а імпульс розміщений в околі  $dV_{\vec{p}} = dp_x dp_y dp_z$  і має значення  $\vec{p}$ :

$$dW(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{I} e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV dV_{\vec{p}} = dW(\vec{r}) dW(\vec{p}), \quad (2.3.16)$$

де  $I$  – інтеграл станів, що має зміст статистичної суми  $Z$  при неперервному сумуванні за усіма допустимими станами досліджуваної квазінезалежної підсистеми.

Ми знаємо, що для ідеального газу імпульс і координати є взаємозалежними величинами, тому отримуємо добуток двох незалежних розподілів:

$$dW(\vec{p}) = \frac{1}{I_{\vec{p}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_{\vec{p}}, \quad (2.3.17)$$

розподіл за імпульсами (розподіл Максвелла);

$$I_{\vec{r}} = \int_V e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dV, \quad (2.3.18)$$

розподіл за координатами (розподіл Больцмана в силовому полі).

Інтеграли станів:

$$I_{\vec{p}} = \int_{V_{\vec{p}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_{\vec{p}}, \quad I_{\vec{r}} = \int_V e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dV,$$

відіграють роль множників, що можуть бути визначені з умов нормування.

Розглянемо докладніше розподіл Максвелла. Обрахуємо інтеграл нормування, враховуючи те, що  $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ ,

$$I_{\vec{p}} = \int_{V_{\vec{p}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_{\vec{p}} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3$$

Отримали відомий табличний інтеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Тоді

$$I_{\vec{p}} = (2\pi mkT)^{3/2},$$

і розподіл Максвелла за імпульсами набуде вигляду:

$$dW(\vec{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_{\vec{p}}. \quad (2.3.19)$$

Він визначає імовірність того, що при температурі  $T$  молекула ідеального газу має імпульс  $p$  в межах від  $p$  до  $p + dp$ .

Більш відомим є розподіл Максвелла за швидкостями. Отримаємо його із (2.3.19). Ймовірність того, що швидкість молекули знаходиться в околі  $dV_{\vec{v}} = dv_x dv_y dv_z$  значення  $\vec{v}$ :

$$dW(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z), \quad (2.3.20)$$

де  $dW(v_i) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} dv_i$  – розподіл за  $i$ -ю проекцією швидкості.

Оскільки експериментально вимірюють саме чисельне значення швидкості молекул, згадаємо дослід Штерна (1920 р.), розрахуємо розподіл Максвелла за модулем швидкості. Запишемо (2.3.20) у сферичних координатах:



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

Якщо проінтегрувати цей вираз за напрямками, отримаємо розподіл імовірностей тільки від модуля швидкості:

$$dW(v) = \iint_{\theta\varphi} dW(v, \theta, \varphi) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi,$$

або остаточно:

$$dW(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv, \quad (2.3.21)$$

отримуємо розподіл Максвелла за модулем швидкості.

Відшукаймо густину розподілу імовірностей:

$$\rho(v) = \frac{dW(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (2.3.22)$$

Графік для  $\rho(v)$  при різних температурах наведений на рисунку 2.3.3. Видно, що за малих швидкостей густина розподілу ймовірностей зростає за законом  $\rho(v) \sim v^2$ , а при достатньо великих швидкостях у (2.3.22) починає переважати експонента і

$$\rho(v) \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Швидкість, за якої функція  $\rho(v)$  має максимум (рис.2.4) називають найбільш ймовірною  $v_{\text{ім}}$ .

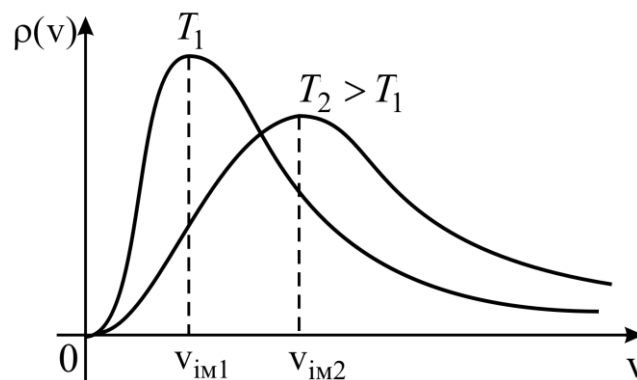


Рис. 2.4

Із умови максимуму функції неважко отримати:

$$v_{\text{ім}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (2.3.23)$$

Середня і середньоквадратичні швидкості теж знаходяться із (2.3.23):

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.3.24)$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = \frac{3kT}{m}, \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.3.25)$$

Із (2.3.20) можна також отримати розподіл Максвелла за кінетичними енергіями молекул  $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$ :

$$dW(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.3.26)$$

Він визначає ймовірність того, що молекула ідеального газу буде володіти кінетичною енергією  $\varepsilon$  у межах від  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

## 2. Розподіл Больцмана. Розподіл молекул за координатами. Розподіл молекул за висотою у полі сил тяжіння. Барометрична формула

Повернемося до розподілу Гіббса за координатами, формула (2.3.18),

$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{I_{\vec{r}}} e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dV, \quad \text{де } I_{\vec{r}} = \int_V e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dV.$$

Його називають *розподілом Больцмана* для молекул ідеального газу, що перебуває у рівноважному стані, сталої температури  $T$ , у силовому полі  $U(\vec{r})$ . Він визначає ймовірність того, що одна молекула ідеального газу розташована в області простору в околі елемента виділеного об'єму  $dV$ .

Розглянемо часткові випадки.

I. Нехай силове поле  $U(\vec{r}) = 0$ , тоді

$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{I_{\vec{r}}} dV, \quad (2.3.27)$$

де  $I_{\vec{r}} = \int_V e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dV = \int_V dV = V$ , тоді

$$dW(\vec{r}) = \frac{dV}{V}, \quad (2.3.28)$$

а це означає, що всі положення частинки у просторі рівноймовірні.

II. Нехай ідеальний газ перебуває в однорідному полі сили тяжіння поблизу поверхні Землі, тоді потенціальна енергія молекули цього газу дорівнює:

$$U(\vec{r}) = mgz,$$

отже, розподіл ймовірностей набуває вигляду

$$dW(z) = \frac{1}{2} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz. \quad (2.3.29)$$

Очевидно, що концентрація частинок пропорційна густині ймовірності відшукання молекули на даній висоті  $z$ :

$$n(z) = n_{z=0} e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (2.3.30)$$

Дана формула описує розподіл ймовірностей для молекул ідеального газу за висотою в однорідному й одновимірному полі сили тяжіння. Оскільки тиск газу  $p$  пропорційний його концентрації, згідно основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу,

$$p = nkT,$$

тому можна записати формулу для зміни тиску з висотою  $z$ :

$$p(z) = p_{z=0} e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad (2.3.31)$$

а це і є *барометрична формула*, вона визначає залежність тиску ізотермічного стовпа ідеального газу від висоти за умови, що поле однорідне. Але на практиці цією формулою для атмосфери користуватись не можна, бо  $T \neq \text{const}$ , атмосфера не перебуває в рівноважному стані, а поле сили тяжіння змінюється з висотою складним способом.

### 2.3.3 Розподіл Гіббса в квантовій статистиці

1. Розподіл Гіббса в квантовій статистиці.
2. Статистична сума і статистична вага системи.
3. Перехід від квантової статистики до класичної. Квазікласичний розподіл (метод квантових комірок).

#### 1. Розподіл Гіббса в квантовій статистиці

Квантові системи порівняно з класичними з точки зору статистичної фізики мають ряд особливостей.

По-перше, для квантових частинок координату та відповідну складову імпульсу визначити точно неможливо (вони не існують одночасно). Тому у цьому випадку втрачає свій зміст поняття фазового простору, який ми використовували під час опису поведінки рівноважних класичних систем. Отже, квантову систему можна описувати або в просторі конфігурацій, або в просторі імпульсів, тобто окремо.

По-друге, спектр енергії системи квантової системи (замкнена вона чи ізольована) – дискретний.

Тому:

- 1) Для опису мікростану квантової системи потрібно задати квантові стани всіх частинок такої системи (коли частинки не взаємодіють), тобто задати відповідний набір квантових чисел.

2) Коли частинки не незалежні, тоді опис мікростану на квантовій мові полягає у тому, щоб перелічити квантові стани всіх квазінезалежних підсистем, з яких утворюється досліджувана система.

Канонічний розподіл в квантовій статистиці можна одержати з мікроканонічного, який описує імовірність стану системи, температура (енергія) якої є величина строго задана. Канонічний же розподіл являє собою ймовірність стану квазінезалежних підсистем, які є частинами великої системи (термостату). Тому розглянемо замкнену макроскопічну систему, що перебуває у стані теплової рівноваги. Виділимо в ній невелику підсистему, що має певну кількість частинок. Останню частину системи назвемо термостатом. Нехай енергія усієї системи  $E$ , а підсистеми –  $\varepsilon$ . Тоді термостат має енергію  $E_T = E - \varepsilon$ , причому  $E_T \gg \varepsilon$ .

Підсистема і термостат можуть обмінюватись енергією, але інтенсивність взаємодії між ними дуже мала, тобто  $E_{вз} \ll \varepsilon$ , і тому підсистему і термостат можна вважати квазінезалежними.

Кількість мікростанів досліджуваної підсистеми позначимо як  $\Omega(\varepsilon)$ , а термостата  $\Omega_T(E - \varepsilon)$ . Тоді кількість мікростанів загальної системи, що складається з двох квазінезалежних частин буде рівною:  $\Omega(\varepsilon, E - \varepsilon) = \Omega(\varepsilon) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon)$ .

Оскільки, згідно з мікроканонічним постулатом, всі мікростани замкненої рівноважної системи рівноймовірні, то ймовірність реалізації підсистемою енергії  $\varepsilon$  пропорційною  $\Omega(\varepsilon, E - \varepsilon)$  макростану системи:

$$W(\varepsilon) = A \cdot \Omega(\varepsilon, E - \varepsilon) = A \cdot \Omega(\varepsilon) \cdot \Omega_T(E - \varepsilon),$$

де константа  $A$  грає роль нормувочної сталої. Отже, з умови нормування  $\sum_{\varepsilon} W(\varepsilon) = 1$  випливає, що:

$$A = \frac{1}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) \Omega_T(E - \varepsilon)}.$$

Оскільки енергія та  $\ln \Omega$  – величини адитивні, між ними повинна існувати лінійна залежність:

$$\ln \Omega(E) = \alpha + \beta E \Rightarrow \Omega(E) = e^{\alpha + \beta E}.$$

Тоді

$$\Omega_T(E - \varepsilon) = e^{\alpha + \beta(E - \varepsilon)} = e^{\alpha + \beta E} e^{-\beta \varepsilon},$$

а ймовірність реалізації підсистемою енергії  $\varepsilon$ :

$$W(\varepsilon) = \frac{e^{\alpha + \beta E} e^{-\beta \varepsilon} \Omega(\varepsilon)}{\sum_{\varepsilon} e^{\alpha + \beta E} e^{-\beta \varepsilon} \Omega(\varepsilon)} = \frac{e^{-\beta \varepsilon} \Omega(\varepsilon)}{\sum_{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon} \Omega(\varepsilon)}. \quad (2.3.32)$$

Введемо позначення, нехай  $Z = \sum_{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} \Omega(\varepsilon)$  – це статистична сума,  $\theta = \frac{1}{\beta}$  – модуль канонічного розподілу. Тоді остаточно отримуємо квантовий канонічний розподіл Гіббса:

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon), \quad (2.3.33)$$

де  $Z = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon)$ .

## 2. Статистична сума і статистична вага системи

Як ми переконалися рівняння (2.3.33) зображає квантовий канонічний розподіл Гіббса, причому роль нормувального множника відіграє сума  $Z$ , її називають статистичною сумою і як ми покажемо пізніше, якраз вона відіграє вирішальне значення при отриманні термодинамічних характеристик системи.

Додавання у цій сумі відбувається за усіма значеннями енергій, що дозволені для досліджуваної підсистеми, яка в свою чергу перебуває в термостаті і утворює разом з ним рівноважну систему.

Кожному макростану системи (квантової чи класичної), що перебуває у певних зовнішніх умовах, відповідає певний набір мікростанів, що сумісні з даним макростаном. Зрозуміло, що навіть самий найнеймовірніший макростан може реалізуватись великою кількістю мікростанів. Для випадку рівноважного макростану його мікростани весь час змінюються. Отже, рівноважний стан реалізується значною, максимальною кількістю мікростанів.

Величину, що чисельно дорівнює кількості мікростанів, за допомогою яких реалізується даний макростан, називають *термодинамічною ймовірністю макростану* (рівноважного або нерівноважного).

Якщо термодинамічну ймовірність позначити як  $W_{ТД} = \Omega$ , тоді величину  $\Omega$  часто називають *статистичною вагою макростану*. Як правило ця величина набуває дуже великих значень ( $W_{ТД} = \Omega \gg 1$ ) і термодинамічну ймовірність за звичай на одиницю не нормують.

В статистичній фізиці важливу роль відіграє постулат рівноймовірності всіх мікростанів довільної ізольованої системи, про те, що всі мікростани досліджуваної ізольованої системи рівноймовірні. Тому можна стверджувати, що ймовірність реалізації даного макростану системи пропорційна кількості мікростанів, що сумісні з даним макростаном, тобто

$$W \sim \Omega(\varepsilon),$$

ймовірність реалізації даного макростану системи пропорційна статистичній вазі такого макростану.

З цього постулату можна отримати наступний й достатньо важливий для статистичної теорії висновок: хоча мікростани змінюються хаотично, в цій хаотичній зміні спостерігається певна закономірність, система буде перебувати досить довго в тих макростанах, що реалізуються більшим числом мікростанів.

Отже, одні мікростани спостерігаються частіше, інші – рідше. Тому співвідношення термодинамічних ймовірностей (статистичних ваг) макростанів містять інформацію про ймовірність їх реалізації.

### 3. Перехід від квантової статистики до класичної. Квазікласичний розподіл (метод квантових комірок)

Проаналізуємо більш детально квантовий канонічний розподіл Гіббса (2.3.33) і виконаємо перехід від квантового розподілу до класичного. Як відомо, рівні енергії квантової системи дискретні, а у класичному розумінні – енергія – неперервна величина. Розглянемо вузький інтервал енергії від  $E$  до  $E + \Delta E$ . Імовірність виявлення системи в одному з станів у виділеному інтервалі енергій згідно квантового розподілу:

$$\Delta W(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta \Omega(E), \quad (2.3.34)$$

де  $Z = \sum_E e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta \Omega(E)$ . При цьому ми припускаємо, що у всіх точках між  $E$

до  $E + \Delta E$  експонента  $e^{-\frac{E}{\theta}}$  приблизно однакова. Будемо вважати, що для макросистем рівні енергії розміщені настільки щільно, що енергетичний спектр майже неперервний (квазінеперервний). Це дозволяє виконати перехід до нескінченно малого інтервалу енергії, а додавання у статистичній сумі замінити інтегруванням.

Якщо  $\Omega(E)$  – це кількість всіх мікростанів системи в інтервалі енергій від 0 до  $E$ , тоді отримаємо:

$$dW(E) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega(E), \quad I = \sum_E e^{-\frac{E}{\theta}} d\Omega(E). \quad (2.3.35)$$

Але для квантової системи з  $f$  ступенями вільності можна вважати, що

$$d\Omega(E) = \frac{d\Gamma(E)}{(2\pi\hbar)^f}, \quad (2.3.36)$$

де  $d\Gamma(E)$  – об’єм фазового простору, що відповідає інтервалу мікростанів  $d\Omega(E)$ . Для квантових систем значення  $q$  і  $p$  не можуть бути задані точно, для досліджуваного квантового об’єкту значення  $q_i$  і  $p_i$  можуть бути визначені з точністю до неозначеностей Гейзенберга:

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq h. \quad (2.3.37)$$

Отже, квантовому стану відповідає не точка у  $\Phi$ -просторі, а йому відповідає певний об’єм  $\Phi$ -простору

$$\Delta\Gamma_0 = \prod_{i=1}^f \Delta q_i \Delta p_i. \quad (2.3.38)$$

Враховуючи (2.3.37) дістаємо висновку, що

$$\Delta\Gamma_0 \geq h^f \text{ або } \Delta\Gamma_0 \geq (2\pi\hbar)^f.$$

Для макроскопічних систем з досить великою точністю виконується наближена рівність

$$\Delta\Gamma_0 \approx (2\pi\hbar)^f. \quad (2.3.39)$$

Це співвідношення тим точніше чим ближче рух частинок системи до класичного.

Таким чином, у квазікласичному наближенні для квантових систем  $\Phi$ -простір можна розбити на окремі частинки – комірки, в котрих знаходиться по одній фазовій точці, по одному мікростану системи. Тому одержимо, що

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (2.3.40)$$

Метод квантових комірок дає можливість легко підрахувати кількість мікростанів, що сумісні з даним макростаном, енергія якого  $E$ .

Якщо врахувати принцип тотожності для мікрочастинок, то кожній з них байдуже в якому з мікростанів вона перебуває, тобто в якій фазовій комірці. Тому кількість різних мікростанів системи насправді менша, ніж ми підраховали вище за допомогою формули (2.3.39). Ці міркування стосуються і для макросистеми – ідеальний газ. Коли така система складається з  $3N$  частинок, кожна з яких – це квазінезалежна підсистема, що має кількість ступенів вільності  $f = 3$ , тоді кількість різних мікростанів (статистична вага макростану) повинна бути зменшеною в  $N!$  разів, тобто:

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (2.3.41)$$

Розглянемо більш детально ідеальний газ як макроскопічну рівноважну систему з методу дослідження залежності  $\Omega(E)$ . Нехай така система складається із  $N$  тотожних молекул, які перебувають в посудині об’єму  $V$ . Енергія такої системи:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m},$$

тоді граничне значення імпульсу  $i$ -ї молекули:

$$p_i^2 \leq 2mE.$$

А статистична вага

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{\Gamma}{N! \Gamma_0} = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int \prod_{i=1}^N (dV_i d\vec{p}_i) = \\ &= \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N \left( \int_0^V dV_i \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\sqrt{2mE}} p_i^2 \sin \theta_i dp_i d\theta_i d\varphi_i \right) = \\ &= \frac{V^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left( 4\pi \int_0^{\sqrt{2mE}} p_i^2 \sin \theta_i dp_i \right)^N = \frac{(V 4\pi/3)^N}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} E^{\frac{3N}{2}}. \end{aligned}$$

або остаточно:

$$\Omega(E) = A_N E^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (2.3.42)$$

– зростає при зростанні  $E$  як степенева функція. Тоді для того, щоб ймовірність у (2.3.35) була скінченою, необхідно, щоб статистична температура  $\theta$  набувала тільки додатніх значень і забезпечувала експоненціальне спадання  $W$  при великих енергіях. Можна показати, що  $\theta = kT$ , де  $k$  – стала Больцмана.

Таким чином, остаточно канонічний розподіл Гіббса в квантовій системі має вигляд:

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon), \quad Z = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon)$$

В класичному випадку енергія неперервна, тому замість певного квантового енергетичного рівня можемо говорити про ймовірність  $dW(\varepsilon)$  реалізації стану системи в інтервалі енергій  $[\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon]$ :

$$dW(\varepsilon) = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega(\varepsilon) = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon),$$

або остаточно:

$$dW(\varepsilon) = \frac{1}{I} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon), \quad I = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon). \quad (2.3.43)$$

Це і є канонічний розподіл у квазікласичному наближенні : (квазікласичний розподіл можливий лише за умови (2.3.39). Формула (2.3.43) визначає ймовірність того, що фазова точка, яка описує стан



системи, попадає в елемент фазового простору  $d\Gamma$ . Тоді густина фазових точок визначатиметься із співвідношення:

$$\rho(E) = \frac{dW(\varepsilon)}{d\Gamma(\varepsilon)} = \frac{1}{I} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Оскільки обчислювати інтеграли зручніше, ніж суми, то в багатьох випадках, якщо це виявляється можливим, до квантових систем застосовують *квазікласичне наближення*. В цьому випадку статистичну суму можна замінити інтегралом станів,

$$Z = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon) \approx \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega(\varepsilon) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma. \quad (2.3.44)$$

### 2.3.4 Великий канонічний розподіл

1. Квазізамкнена система із змінним числом частинок. Великий канонічний розподіл Гіббса.
2. Властивості канонічного розподілу для систем із змінним числом частинок.

#### 1. Квазізамкнена система із змінним числом частинок. Великий канонічний розподіл Гіббса

Канонічний розподіл Гіббса можна узагальнити й на систему із змінним числом частинок – таку систему, що перебуває з термостатом не лише у тепловому, а й дифузному контакті. Тобто вони обмінюються між собою не лише енергією, але й частинками.

Розглянемо замкнену систему  $(E, N)$ , що перебуває у стані теплової рівноваги. Виділимо в ній невелику підсистему  $(\varepsilon, n)$ , яка може обмінюватись з останньою частиною системи (термостатом) як енергією, так і частинками.

Тепер внутрішня енергія системи крім роботи і теплообміну може змінюватись за рахунок додавання або віднімання частинок:

$$dU = \delta Q + \delta A - \mu dN, \quad (2.3.45)$$

де  $\mu$  – хімічний потенціал системи – середня енергія, яку приносить в систему одна частинка. Тоді об'єднані перший і другий закони термодинаміки можна записати у вигляді основної термодинамічної рівності:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \text{ звідки:}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}; \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (2.3.46)$$

Приймаючи  $E \gg \varepsilon, N \gg n$ , розкладемо в ряд ентропію термостата:

$$S(E - \varepsilon, N - n) \cong S(E, N) - \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N \varepsilon - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_E n = S(E, N) - \frac{\varepsilon}{T} + \frac{\mu n}{T}.$$

За означенням ентропії

$$S_T = k \ln \Omega_T,$$

тоді

$$\Omega_T(E - \varepsilon, N - n) = e^{\frac{S(E, N)}{k} - \frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}. \quad (2.3.47)$$

Оскільки статистична вага системи лінійно зв'язана з ймовірністю реалізації її макростану, і обидві величини, статистична вага термостату і статистична вага підсистеми мультиплікативні, тому з урахуванням (2.3.47)

$$W(\varepsilon, n) = A \Omega_T(E - \varepsilon, N - n) \Omega(\varepsilon, n) = e^{\frac{S(E, N)}{k} - \frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n),$$

де  $A$  – стала нормування:

$$A = \sum_{\varepsilon} \sum_n e^{\frac{S(E, N)}{k} - \frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n) = e^{\frac{S(E, N)}{k}} \sum_{\varepsilon} \sum_n e^{-\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n).$$

Тоді остаточно великий канонічний розподіл Гіббса набуває вигляду:

$$W(\varepsilon, n) = \frac{1}{\Phi} e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n), \quad (2.3.48)$$

де  $\Phi(\varepsilon, n) = \sum_{\varepsilon} \sum_n e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n)$  – велика статистична сума.

## 2. Властивості канонічного розподілу для систем із змінним числом часинок

Досліджувана підсистема з термодинамічної точки зору перебуває у стані з фіксованим значенням температури і хімічного потенціалу. Ці ж величини визначають підсистему і з статистичної точки зору від  $\mu$  і  $T$  залежить розподіл ймовірностей для мікростанів підсистеми, середнє й найбільш ймовірне значення її енергії та числа частинок і ін.

Великий канонічний розподіл може бути формально застосованим і до окремої мікрочастинки, якщо розглядати її як квазінезалежну підсистему. Зрозуміло, що в цьому випадку  $\mu$  і  $T$  характеризуватимуть сукупність мікрочастинок в системі, що відіграють роль термостата.

У аналогії зі статистичною сумою  $Z$  канонічного розподілу Гіббса у всіх можливих застосуваннях великого канонічного розподілу важливе значення має так звана велика статистична сума за станами

$$\Phi(\varepsilon, n) = \sum_{\varepsilon} \sum_n e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n). \quad (2.3.49)$$

Вона є нормовочним множником у розподілі ймовірностей (2.3.48), тому без неї не можна обійтися під час обрахунку термодинамічних величин.

Методи обрахунку термодинамічних функцій за допомогою великого канонічного розподілу такі ж, як і під час використання звичайного канонічного розподілу. Наприклад, можна отримати деякі корисні формули. Якщо  $N = \bar{n}$ , тоді

$$N = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Phi, \quad (2.3.50)$$

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Phi + \mu N. \quad (2.3.51)$$

Великий канонічний розподіл широко застосовують під час досліджень фазових перетворень, явищ, що відбуваються на поверхнях тіл, і ін. Також його використовують для відшукування розподілу частинок за станами у квантових ідеальних газах, що ми й зробимо надалі.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Яка функція густини статистичного розподілу є адитивною величиною?
2. Стан якої системи можна описувати за допомогою мікроканонічного розподілу?
3. Запишіть математичний вигляд мікроканонічного розподілу, назвіть величини.
4. Який ансамбль називають канонічним?
5. Запишіть класичний канонічний розподіл Гіббса, назвіть величини.
6. Який фізичний зміст модуля канонічного розподілу?
7. Запишіть розподіл Максвелла за імпульсами і розкрийте його фізичний зміст.
8. Розрахуйте із розподілу Максвелла за імпульсами розподіл за модулем швидкості. Яким дослідом він перевірений?
9. Дайте означення найбільш ймовірної, середньої і середньоквадратичної швидкості розподілу Максвелла.
10. Запишіть розподіл Больцмана для молекул ідеального газу у силовому полі і розкрийте його фізичний зміст.
11. Що визначає барометрична формула?
12. Назвіть особливості опису квантової системи з точки зору статистичної фізики.
13. Запишіть квантовий канонічний розподіл Гіббса, назвіть величини
14. Що називають термодинамічною ймовірністю макростану?
15. З якою метою до квантових систем застосовують квазікласичне наближення? В яких випадках це можливо?
16. До яких систем застосовують великий канонічний розподіл Гіббса?
17. Що таке хімічний потенціал системи?
18. Запишіть великий канонічний розподіл Гіббса і розкрийте його фізичний зміст.
19. Запишіть основні формули обрахунку термодинамічних функцій за допомогою великого канонічного розподілу.

## 2.4 Статистичний зміст законів термодинаміки

1. Вивід із умови нормування канонічного розподілу рівняння Гіббса-Гельмгольца та об'єднаного запису першого і другого законів термодинаміки.
2. Теплота і робота, їх мікроскопічний зміст. Перший закон статистичної термодинаміки як наслідок канонічного розподілу.
3. Статистичний зміст ентропії. Формула Больцмана.
4. Статистичний характер II закону термодинаміки. Статистичне обґрунтування III закону термодинаміки.

### 1. Вивід із умови нормування канонічного розподілу рівняння Гіббса-Гельмгольца та об'єднаного запису першого і другого законів термодинаміки

З канонічного розподілу Гіббса можна одержати формулу об'єднаного запису першого і другого начал термодинаміки. Для цього за основу оберемо рівняння Гіббса-Гельмгольца:

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

яке, в свою чергу, отримаємо з канонічного розподілу, скориставшись умовою його нормування:

$$\int_{\Gamma} \rho d\Gamma = 1,$$

де  $\rho = e^{\frac{\psi - E}{kT}}$  – функція статистичного розподілу, у якій  $\psi$  – функція, що залежить не лише від термодинамічної температури  $\theta = kT$ , а й від зовнішніх параметрів  $a_n$ ,  $n$  – кількість таких параметрів. Тоді

$$\int_{\Gamma} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma = 1. \quad (2.4.1)$$

Будемо вважати, що система проста, а тому  $\int_{\Gamma} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma$  залежатиме лише від двох параметрів  $T$  і  $V$ .

Виконаємо диференціювання умови нормування (2.4.1) за температурою:

$$\frac{\partial}{\partial T} \int_{\Gamma} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma = 0,$$

$$\int_{\Gamma} \frac{(\psi - E)' kT - (kT)' (\psi - E)}{(kT)^2} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma = 0,$$

$$\int_{\Gamma} \frac{kT \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V - k(\psi - E)}{(kT)^2} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma = 0,$$

$$\int_{\Gamma} \frac{1}{kT^2} \left( T \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V - \psi + E \right) e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma = 0,$$

$$\frac{1}{kT^2} \left( T \int_{\Gamma} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma - \int_{\Gamma} \psi e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma + \int_{\Gamma} E e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma \right) = 0,$$

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V \int_{\Gamma} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma - \frac{\Psi}{kT^2} \int_{\Gamma} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma + \frac{1}{kT^2} \int_{\Gamma} E e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma = 0.$$

Врахуємо (2.4.1) і те, що

$$U = \int_{\Gamma} E e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma,$$

отримаємо

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V - \frac{\Psi}{kT^2} + \frac{1}{kT^2} U = 0, \quad \times kT^2$$

$$T \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V - \Psi + U = 0,$$

$$U = \Psi - T \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_V. \quad (2.4.2)$$

Це і є рівняння Гіббса-Гельмгольца.

Пов'яжемо отримане рівняння з вільною енергією  $F$ . Дійсно, відповідно до умови нормування (2.4.1),

$$\int_{\Gamma} e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Gamma = 1,$$

тоді

$$e^{\frac{\Psi}{kT}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = 1,$$

де  $I = \int_{\Gamma} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma$  – інтеграл стану систем. Отже,

$$e^{\frac{\Psi}{kT}} I = 1, \quad e^{\frac{\Psi}{kT}} = \frac{1}{I}, \quad \text{і } \Psi = -kT \ln I.$$

А ми вже раніше отримували, що для вільної енергії

$$F = -kT \ln I \Rightarrow \Psi = F.$$

Отже, остаточно маємо

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

Якщо стан системи змінюється, то змінюється і її внутрішня енергія:

$$dU = dF - d \left( T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right),$$

тому що  $U = U(V, T)$ , то при цьому змінюватимуться об'єм і температура, отже

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

другий і третій доданки скорочуються, отже

$$dU = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV - T d \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Згідно рівнянь Максвелла для розрахунку термодинамічних параметрів системи через термодинамічні функції, у нашому випадку для вільної енергії:

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

Отже,

$$dU = -pdV + TdS \text{ або } TdS = dU + pdV, \text{ або } TdS = dU + \delta A.$$

Це і є основна термодинамічна тотожність – об'єднаний I і II закони термодинаміки.

Можна також скористатись і таким прийомом. Вільну енергію через статистичний інтеграл стану можна подати як

$$F = -kT \ln I.$$

Далі

$$U = F + TS,$$

$$S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} = \frac{U}{T} + k \ln I,$$

$$dS = -\frac{U}{T^2} dT + \frac{1}{T} dU + k \frac{\partial}{\partial T} (\ln I)_V dT + k \frac{\partial}{\partial V} (\ln I)_T dV.$$

Оскільки внутрішню енергію через статистичний інтеграл стану можна подати як

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln I)_V \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} (\ln I)_V = \frac{U}{kT^2},$$

тоді

$$dS = -\frac{U}{T^2} dT + \frac{1}{T} dU + k \frac{U}{kT^2} dT + k \frac{\partial}{\partial V} (\ln I)_T dV,$$

перший і третій доданки скорочуються і тоді маємо

$$dS = \frac{1}{T} dU + k \frac{\partial}{\partial V} (\ln I)_T dV.$$

Крім того:

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

отже,

$$p = - \frac{\partial}{\partial V} (-kT \ln I)_T = kT \frac{\partial}{\partial V} (\ln I)_T,$$

тоді

$$k \frac{\partial}{\partial V} (\ln I)_T = \frac{p}{T}.$$

Таким чином

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \text{ або } TdS = dU + pdV.$$

Отже: *Принципи статистичної фізики дають можливість обґрунтувати I і II закони термодинаміки, а не навпаки, що свідчить про те, що статистичні, імовірнісні закони більш загальні, ніж динамічні, феноменологічні принципи термодинаміки.*

## **2. Теплота і робота, їх мікроскопічний зміст. Перший закон статистичної термодинаміки як наслідок канонічного розподілу**

Як відомо, різні форми руху мають спільну міру – енергію.

Теплота і робота в статистичній фізиці – це дві кількісні характеристики зміни енергії, внутрішньої енергії системи. Тут підкреслюється еквівалентність, схожість цих понять: і робота і кількість теплоти однаково змінюють внутрішню енергію, вимірюються одними й тими одиницями, що і внутрішня енергія. Робота і кількість теплоти – дві форми передачі енергії.

*Робота* – це така зміна внутрішньої енергії, при якій змінюються зовнішні параметри системи.

*Кількість теплоти* – це така зміна внутрішньої енергії, коли зовнішні параметри системи залишаються незмінними.

Але, якщо розглядати це питання детальніше, на основі молекулярно-кінетичних уявлень, то виявляється, що ці поняття мають як спільні так і різні ознаки.

В обох випадках внутрішня енергія системи збільшується, тобто збільшується середня кінетична енергія хаотичного руху молекул у системі і інші форми внутрішньої енергії.

Під час виконання роботи зовнішні макротіла виконують орієнтоване, організоване переміщення частини молекул, внаслідок чого стан їх

змінюється, а отже, через деякий час зміниться стан і всієї системи, що обмінюється енергією внаслідок хаотичних зіткнень між собою тощо. Отже, в цьому випадку ми спостерігаємо наступну ситуацію: упорядкований рух частинок переходить у невпорядкований, хаотичний, безладний.

Під час теплопередачі, наприклад, внаслідок теплопровідності, при безпосередньому контакті двох тіл, частини взаємодіючих тіл вступають у взаємодію і виконують роботу по переміщенню одна одної, але таке переміщення безладне, хаотичне, отже, в такому разі хаотичним буде процес на самому початку і перетворюється у безладну форму.

При обміні енергією шляхом випромінювання фактично процес буде подібним: безладне поглинання електромагнітних хвиль частинками поверхневого шару чи фотонів – квантів випромінювання і передача їх випадковим чином у різних напрямках.

Виходячи з різниці в механізмах зміни внутрішньої енергії шляхом виконання роботи і теплообміном, ми маємо змогу стверджувати про їх енергетичну нееквівалентність: робота може повністю перетворюватись в теплоту, а теплота в роботу взагалі ні, а це означає, що і в інші види енергії (механічну, електричну, оптичну і ін.).

Розглянемо зміну внутрішньої енергії системи, яка реалізується так, що стан її статистичної рівноваги не порушується, тобто стан системи описується канонічним розподілом Гіббса.

Тому, що внутрішня енергія системи розглядається як середня її повної енергії  $U = \bar{E}$ , тому

$$dU = d\bar{E} = d\left(\sum_i \varepsilon_i W_i\right) = \sum_i W_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dW_i, \quad (2.4.3)$$

де  $W_i$  – розподіл Гіббса з температурою рівною температурі термостата,  $\varepsilon_i$  – енергія  $i$ -ої розглядуваної квазінезалежної підсистеми в термостаті.

Перший доданок у формулі (2.4.3) – це робота, що виконується над системою.

Дійсно:

$$\sum_i W_i d\varepsilon_i = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i,$$

приріст енергії  $d\varepsilon_i$ , що є функцією узагальнених координат та імпульсів  $(q, p)$ , а також зовнішніх параметрів  $a_k$ , де  $k$  – номер параметра, що відповідає узагальненій силі  $F_k$ . Отже,

$$\sum_i W_i d\varepsilon_i = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \Omega(\varepsilon_i) \sum_k \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial a_k} da_k = \frac{1}{Z} \sum_k \sum_i \frac{\partial W_n^i}{\partial a_k} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \Omega(\varepsilon_i) da_k = \sum_k \frac{\partial \bar{W}_n}{\partial a_k} da_k =$$



$$= \sum_k F_k da_k = \delta A',$$

Тобто, ми отримали:  $\sum_i W_i d\varepsilon_i = \delta A'$  – це *робота*, що виконується над системою.

Другий доданок у формулі (1) – це тепло, що підводиться до системи. Проаналізуємо цю величину, отже,

$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dW_i = dU - \sum_i W_i d\varepsilon_i.$$

Виконаємо наступне перетворення:

$$d \left( \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \right) = -\frac{1}{\theta} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i + \frac{1}{\theta^2} \sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) d\theta.$$

Тому:

$$\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i = -\theta d \left( \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \right) + \frac{d\theta}{\theta} \sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)$$

або

$$\sum_i W_i d\varepsilon_i = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) d\varepsilon_i = -\theta \frac{dZ}{Z} + \frac{1}{Z} \frac{d\theta}{\theta} \sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i).$$

Але

$$\frac{dZ}{Z} = d(\ln Z),$$

а

$$\frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) = \bar{E} = U.$$

Тому

$$\delta Q = dU + \theta d(\ln Z) - U \frac{d\theta}{\theta} = \theta \left( \frac{dU}{\theta} + d(\ln Z) - U \frac{d\theta}{\theta^2} \right),$$

врахуємо, що

$$d \left( \frac{U}{\theta} \right) = \frac{dU}{\theta} - U \frac{d\theta}{\theta^2}, \Rightarrow \frac{dU}{\theta} = d \left( \frac{U}{\theta} \right) + U \frac{d\theta}{\theta^2},$$

тоді

$$\delta Q = \theta \left( d \left( \frac{U}{\theta} \right) + U \frac{d\theta}{\theta^2} + d(\ln Z) - U \frac{d\theta}{\theta^2} \right) = \theta d \left( \frac{U}{\theta} + (\ln Z) \right),$$

отже,

$$\delta Q = \theta d \left( \frac{U}{\theta} + (\ln Z) \right) \quad (2.4.4)$$

– кількість теплоти, що одержує система.

Таким чином, при квазістатичному процесі в системі ми маємо виконання першого закону термодинаміки  $\delta Q = dU + \delta A'$ , що є наслідком канонічного розподілу Гіббса.

### 3. Статистичний зміст ентропії. Формула Больцмана

Однією з найскладніших і найабстрактніших величин в фізиці вважається ентропія системи.

Ми знаємо, що стан статистичної рівноваги досягається спонтанно, як наслідок руху і взаємодії мікрочастинок, що входять до складу системи. Процес переходу системи у рівноважний стан можна розглядати як послідовність ряду нерівноважних станів з однаковою енергією, але з різними параметрами (густиною, температурою, тиском тощо). Необхідно відшукати таку макроскопічну величину, яка б характеризувала відхилення системи від положення рівноваги і описувала б напрямок протікання спонтанних процесів в замкненій системі.

Обчислимо термодинамічну імовірність процесу самостиснення ідеального газу. Нехай газ складається з однієї молекули, тоді імовірність того, що вона перебуває в половині виділеного об'єму у рівноважному стані, рівна  $1/2$ . Коли молекул 2, то  $1/2^2$ , а коли  $N$ , то  $W(1/2) = 1/2^N$ . Отже, чим більша кількість молекул, тим імовірність самостиснення газу стає все меншою і вже коли  $N = 10^{19}$ ,  $W(1/2) = 1/2^{10^{19}}$ , а це практично нуль. Навіть малі відхилення від стану термодинамічної рівноваги, коли газ займає весь об'єм, мають мізерно малу імовірність, а тому фактично не реалізуються. Одночасно з цим кількість мікростанів, що відповідає рівновазі (газ рівномірно заповнює увесь об'єм):

$$\Delta\Omega \sim \Delta\Gamma \sim V^N \quad (2.4.5)$$

Для систем, що складаються з великого числа частинок, існує макростан, який є достовірним. А імовірність інших макростанів з тією ж точністю рівна нулю. Будь-яка система спонтанно переходить в цей стан і самовільно з нього ніколи не виходить. В рівноважному стані  $W_T = \max$  (якраз найбільша термодинамічна імовірність відповідатиме абсолютній рівновазі – повна однорідність системи в усіх відношеннях). Під час рівноваги внутрішній рух не припиняється, але зміна мікростанів така, що макростан не змінюється, а фазова точка перебуває на поверхні, для якої енергія системи  $E = \text{const}$ .

Якщо системи незалежні, тоді термодинамічна імовірність системи, що складається з двох незалежних підсистем, визначатиметься як добуток їх імовірностей:

$$W_T = W_{T1} \cdot W_{T2},$$

Отже, для незалежних підсистем термодинамічна імовірність мультиплікативна.

Але на практиці краще використовувати адитивну величину, якою є логарифм від термодинамічної імовірності.

Величина  $S = k \ln W_T$  – і є логарифмом  $W_T$ , яку й називають ентропією системи. Це *формула Больцмана*.

При переході до неперервного спектру величин необхідно говорити про інтеграл станів системи. Тоді для інтервалу енергій  $\Delta E$ :

$$S_{\Delta E} = k \ln \Delta W_T = k \ln \frac{d\Omega}{dE} \Delta E,$$

де  $\Omega(E)$  – кількість мікростанів в інтервалі енергій від 0 до  $E$ .

Як вже відомо, згідно (2.3.36),

$$d\Omega(E) = \frac{d\Gamma(E)}{(2\pi\hbar)^f},$$

тоді

$$S_{\Delta E} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} \frac{\Delta E}{(2\pi\hbar)^f}.$$

Для класичного випадку:

$$S_{\text{кл}} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} + \text{const.} \quad (2.4.6)$$

Згідно одного з формулювань другого закону термодинаміки впливає що, сама по собі замкнена система буде переходити від менш імовірних станів до більш імовірних, поки не досягне найбільш імовірного, тобто рівноважного стану. Отже, одночасно росте і ентропія системи. У стані рівноваги ентропія досягатиме свого максимального значення.

Таким чином,  $S = k \ln W_T$  – це *ентропія системи*.

Як ми вже визначали кожному макростану відповідає свій набір мікростанів, що з ним сумісні.

Кількість мікростанів, через які реалізується макростан ми називаємо *статистичною вагою*  $\Omega$  макростану.

Отже, термодинамічна імовірність макростану визначається статистичною вагою.

$$W_T = \Omega.$$

Якщо врахувати принцип рівноймовірності макростанів, згідно якого всі мікростани довільної ізольованої системи рівноймовірні, тоді

$$W_T \sim \Omega,$$

тобто імовірність реалізації даного макростану пропорційна числу мікростанів, що сумісні з ним.

Адитивною величиною буде ентропія

$$S = k \ln \Omega(a_k, E).$$

Ця формула дозволяє визначити ентропію системи, стан якої заданий сукупністю зовнішніх параметрів  $a_k$  і енергією  $E$ .

Розглянемо тепер систему, для якої буде фіксована не енергія, а температура. Для такої системи імовірність різних станів шукається за допомогою канонічного розподілу

$$W(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} \Omega(E).$$

Оскільки енергія системи може змінюватись, тому ентропія системи визначатиметься як середня величина за канонічним розподілом

$$S = k \ln \overline{\Omega(a_k, E)}.$$

Для будь-якої макросистеми з високим ступенем точності виконується наступна рівність:

$$\bar{E} = U \cong E_{\text{нi}},$$

тоді

$$\bar{L} = L(E_{\text{нi}}) \cong L(\bar{E}) = L(U),$$

отже

$$\begin{aligned} \overline{\ln \Omega(a_k, E)} &\cong \ln \Omega(a_k, \bar{E}) = \ln \Omega(a_k, U), \\ S &= k \ln \Omega(a_k, U). \end{aligned}$$

Таким чином, отримана формула для розрахунку ентропії – прямий наслідок статистичного характеру поведінки системи. Отже, *ентропія – статистична величина*.

Зміну ентропії можна відшукати, продиференціювавши останню формулу

$$dS = k \left( \frac{\partial}{\partial U} (\ln \Omega)_a dU + \frac{\partial}{\partial a} (\ln \Omega)_U da \right),$$

але

$$\ln \Omega(a, E) = \ln e^{\frac{E}{\theta}} \text{ і } \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Omega(a, E))_a = \frac{1}{\theta}, \quad F_a = \frac{\partial E}{\partial a} \text{ і } \frac{\partial}{\partial a} (\ln \Omega)_E da = \frac{1}{\theta} F_a.$$

Тоді маємо

$$dS = k \left( \frac{1}{\theta} dU + \frac{1}{\theta} F_a da \right). \quad (2.4.7)$$

Згідно основної термодинамічної рівності

$$TdS = dU + \delta A,$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{\delta A}{T},$$

враховуючи, що

$$\theta = kT, \text{ і } T = \frac{\theta}{k},$$

тоді отримуємо

$$dS = \frac{k}{\theta} dU + \frac{k}{\theta} F_a da. \quad (2.4.8)$$

Ця формула відома з термодинаміки.

Порівнюючи (2.4.7) і (2.4.8) впевнюємося, що вони еквівалентні. Далі, згідно першого закону термодинаміки

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

отже,

$$dS = \frac{k}{\theta} (\delta Q - \delta A + F_a da),$$

де

$$F_a da = \delta A,$$

тому

$$dS = \frac{k}{\theta} (\delta Q - \delta A + \delta A) = \frac{k}{\theta} \delta Q.$$

Отже,  $S$  – функція стану системи, а  $\frac{k}{\theta}$  – інтегрований множник для елементарної кількості теплоти.

Згідно термодинамічного означення ентропії

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

тому

$$\frac{k}{\theta} = \frac{1}{T} \text{ і } \theta = kT. \quad (2.4.9)$$

Висновок: ми одержали, що статистичне означення ентропії співпадає з термодинамічним з визначеною високим ступенем точності.

Гіпотезу про зв'язок ентропії і імовірності ми ще біль підсилимо, поклавши, що  $S = f(W)$ , де  $f$  – універсальна функція для всіх систем.

Нехай, маємо дві незалежні підсистеми в станах з імовірностями  $W_1$  і  $W_2$ , відповідно до цього

$$S_1 = f(W_1) \text{ і } S_2 = f(W_2).$$

Тому, що системи незалежні, тоді

$$W_{12} = W_1 W_2, \text{ а } S_{12} = f(W_1 W_2).$$

З іншого боку ентропія – адитивна функція, а тому

$$S_{12} = S_1 + S_2,$$

тобто

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Припускаємо, що  $W_1$  і  $W_2$  змінюються так, що  $W_1 W_2 = \text{const}$ , причому це значення довільне з усіх допустимих значень. Отже,  $f(W_1) + f(W_2) = \text{const}$  коли  $W_1 W_2 = \text{const}$ . Якщо так, то тоді

$$df(W_1) + df(W_2) = 0,$$

а також

$$W_2 dW_1 + W_1 dW_2 = 0 \Rightarrow \frac{dW_1}{W_1} + \frac{dW_2}{W_2} = 0.$$

Отже:

$$\begin{cases} df(W_1) = -df(W_2), \\ \frac{dW_1}{W_1} = -\frac{dW_2}{W_2}. \quad (\div) \end{cases}$$

$$\frac{df(W_1)}{dW_1} W_1 = \frac{df(W_2)}{dW_2} W_2 = \text{const} = k.$$

Ця стала  $k$  універсальна для всіх тіл, отже

$$\frac{df(W)}{dW} W = k; \quad df(W) = k \frac{dW}{W} \Rightarrow f(W) = k \ln W + C.$$

Стала інтегрування  $C$  рівна нулеві, отже

$$S = k \ln W = k \ln \Omega, \quad (2.4.10)$$

ми отримали формулу Больцмана.

#### 4. Статистичний характер II закону термодинаміки. Статистичне обґрунтування III закону термодинаміки

В термодинаміці ентропія як фізична величина є абстрактним поняттям, яке не можна зрозуміти до кінця, а тим більше виміряти, але чому тоді вона відіграє таку велику роль в науці?

Розглянемо статистичний зміст ентропії з рівняння Гіббса-Гельмгольца

$$U = F + TS \Rightarrow S = \frac{U - F}{T},$$

але

$$U = \bar{E} = \int E e^{\frac{F-E}{kT}} d\Gamma; \quad \bar{F} = \int F e^{\frac{F-E}{kT}} d\Gamma,$$

тому

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{1}{T} \left( \int E e^{\frac{F-E}{kT}} d\Gamma - \int F e^{\frac{F-E}{kT}} d\Gamma \right) = \frac{1}{T} \int - (F - E) e^{\frac{F-E}{kT}} d\Gamma; \quad \left| \times \frac{k}{k} \right|$$

$$S = -k \int \frac{F-E}{kT} e^{\frac{F-E}{kT}} d\Gamma,$$

де  $\rho = e^{\frac{F-E}{kT}}$ , а  $\frac{F-E}{kT} = \ln \rho$ , тоді

$$S = -k \int \rho \ln \rho d\Gamma = -k \overline{\ln \rho}.$$

Таким чином, ентропія є кількісною мірою хаотичності, мірою неозначеності стану системи.

З іншого боку, ми вже встановили, згідно (2.4.10), що

$$S = k \ln W = k \ln \Omega,$$

де  $\Omega$  – статистична вага даного макростану. Тому, що  $\Omega$  – годиться для опису не лише для рівноважного стану, але й для довільних статистичних систем, що перебувають в нерівноважних станах, тому отримана нами формула годиться і в загальному випадку. Звідси випливають наступні висновки:

*Чим більше впорядкована система, тим менша кількість мікростанів, за допомогою яких реалізується даний макростан, тим менше значення має ентропія* (наприклад, при абсолютному нулі температур всі частинки розташовані у вузлах кристалічної решітки, мікростан один, тому  $S = k \ln 1 = 0$ ).

*В стані рівноваги ентропія досягає максимального значення, бо рівноважний стан – найбільш імовірний стан.* Система, що перебуває у незмінних зовнішніх умовах, спонтанно, сама по собі прямує до стану рівноваги.

Отже, ентропія повинна зростати в адіабатично ізольованій системі. Це і є зміст II закону термодинаміки.

Тепер можна підкреслити ще одну особливість.

Величина  $\delta Q$  не є повним диференціалом, бо вона визначає не лише зміну внутрішньої енергії системи, але й ентропії  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ . Тому дві величини  $\delta Q_1 = \delta Q_2$  зовсім не еквівалентні за тією ентропією, що вони у собі містять: та кількість теплоти, що пов'язана з більшою температурою, несе менше ентропії, ніж та, що має меншу температуру. Отже, одна й та ж кількість теплоти змінює стан системи по різному і згідно III принципу термодинаміки за певних граничних температур змінюватись не буде взагалі, а саме коли  $T \rightarrow 0$  тоді й  $S \rightarrow 0$ , що відображає зміст *теорему Нернста*, яка і є одним з формулювань *третього закону термодинаміки*.

*Запитання для самоконтролю:*

1. Як отримати рівняння Гіббса-Гельмгольца з канонічного розподілу?

2. Запишіть основну термодинамічну рівність, назвіть величини. Які закони термодинаміки вона об'єднує?
3. Розкрийте зміст понять теплоти і роботи в статистичній фізиці. В чому полягає їх енергетична нееквівалентність?
4. Як отримати перший закон термодинаміки із канонічного розподілу?
5. Що в статистичній фізиці називають ентропією системи?
6. Як ентропія зв'язана зі статистичною вагою?
7. В чому полягає статистичний характер II закону термодинаміки?
8. Як формулюються другий і третій закони термодинаміки за допомогою ентропії?

## 2.5 Статистична теорія ідеальних та неідеальних систем

### 2.5.1 Обчислення термодинамічних функцій класичного ідеального газу.

1. Термодинамічні величини як середні за канонічним розподілом.
2. Статистичний інтеграл для ідеального газу.
3. Обчислення основних термодинамічних функцій (параметрів) ідеального газу за допомогою канонічного розподілу. Рівняння стану ідеального газу, рівняння Гіббса-Гельмгольца.

#### 1. Термодинамічні величини як середні за канонічним розподілом

В статистичній фізиці макроскопічні величини розглядають як середні за внутрішнім мікроскопічним рухом. Канонічний розподіл описує системи зі сталою температурою і зовнішніми параметрами. Для таких об'єктів справедливим є правило: *всі внутрішні термодинамічні параметри системи є середніми значеннями відповідних фізичних величин за ансамблем з канонічним розподілом ймовірностей.*

Члени ансамблю являють собою досліджувану макроскопічну систему у всіх можливих для неї станах. Якщо з  $i$ -м станом спряжене значення  $L_i$  фізичної величини  $L$ , тоді середнє значення  $\bar{L}$  згідно (2.2.16) буде дорівнювати

$$\bar{L} = \sum_i L_i W_i,$$

де  $W_i$  – ймовірність реалізації  $i$ -го стану. Додавання відбувається за усіма можливими квантовими станами системи. Оскільки всі квантові стани з однією і тією ж енергією є рівноймовірними, тоді, згідно канонічного розподілу для квантової системи (2.3.33), він являє собою розподіл ймовірностей за дискретними значеннями енергії підсистеми в термостаті і



визначає ймовірність  $W_i$   $i$ -о стану підсистеми, яка є частиною досліджуваної рівноважної системи.

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon); \quad Z = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon),$$

де  $\theta = kT$  – модуль канонічного розподілу, що грає роль термодинамічної температури,  $Z$  – статистична сума, причому додавання відбувається за усіма допустимими значеннями енергії підсистеми. Квантовий канонічний розподіл нормований на одиницю, тобто

$$\sum_{\varepsilon} W(\varepsilon) = 1,$$

і як бачимо статистична сума є нормувочним множником, а  $\Omega(\varepsilon)$  – це статистична вага рівноважного стану з енергією  $\varepsilon$ .

Пам'ятаємо, що макропараметр в даному рівноважному макроскопічному стані системи є усередненням цього параметру за усіма можливими його мікроскопічними станами:

$$L = \bar{L}(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon} L(\varepsilon) W(\varepsilon) = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon} L(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon).$$

Відшукаймо вираз:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon) = \frac{1}{ZkT^2} \sum_{\varepsilon} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon),$$

звідки внутрішня енергія, як усереднена за всіма мікроскопічними станами системи із незмінним макропараметрами  $T$  і  $V$ :

$$U = \bar{\varepsilon} = \frac{1}{Z} \sum_{\varepsilon} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)_V. \quad (2.5.1)$$

Введемо поняття *статистичної ентропії* як міри неупорядкованості системи. Чим більш неупорядкованою є система, тим більшим числом мікростанів  $\Omega$  (статистичною вагою) визначатиметься даний макростан. Оскільки  $\Omega$  лінійно зв'язана з ймовірністю реалізації макростану системи, крім того  $\Omega$  – величина мультиплікативна ( $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ ), де  $\Omega_s$  – статистична вага підсистеми розглядуваної системи. Але для розрахунків зручніше користуватись не мультиплікативною, а адитивною величиною по відношенню до кількості частинок в системі. Такою величиною і є *статистична ентропія*:

$$S = k \ln \Omega.$$

Пік канонічного розподілу досить різкий, а тому досить непоганим ступенем точності в статистичній сумі  $Z$  можна взяти один доданок і, враховуючи (2.5.1), отримаємо:

$$Z = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon) \approx e^{-\frac{U}{kT}} \Omega(U) \Rightarrow \Omega(U) = Z e^{\frac{U}{kT}} \Rightarrow \Omega(U) = (\ln Z)_V + \frac{U}{kT},$$

тоді ентропія системи:

$$S = k \ln \Omega(U) = k(\ln Z)_V + \frac{U}{T} = k(\ln Z)_V + kT \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)_V,$$

і остаточно

$$S = k \left( 1 + T \frac{\partial}{\partial T} \right) (\ln Z)_V. \quad (2.5.2)$$

Вільна енергія згідно відомого термодинамічного співвідношення і (2.5.2),

$$F = U - TS = U - Tk \left( 1 + T \frac{\partial}{\partial T} \right) (\ln Z)_V = U - kT(\ln Z)_V - kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)_V,$$

отже, остаточно отримуємо:

$$F = -kT(\ln Z)_V. \quad (2.5.3)$$

Окрім того, тиск системи як його макропараметр, з вільною енергією пов'язаний згідно відомого термодинамічного співвідношення:

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

звідки

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} (\ln Z)_T, \quad (2.5.4)$$

тоді рівняння стану досліджуваної рівноважної термодинамічної системи матиме вигляд.

$$pV = kT \frac{\partial}{\partial V} (\ln Z)_T V = kT \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\ln Z}{\ln V} \right)_T. \quad (2.5.5)$$

Термодинамічний потенціал Гіббса згідно відомого термодинамічного співвідношення і з урахуванням (2.5.3) і (2.5.5) дорівнюватиме:

$$\Phi = F + pV = -kT(\ln Z)_V + kT \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\ln Z}{\ln V} \right)_T,$$

отже,

$$\Phi = kT \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\ln Z}{\ln V} \right)_T - (\ln Z)_V \right). \quad (2.5.6)$$

Ентальпія системи згідно відомого термодинамічного співвідношення і з урахуванням (2.5.1) і (2.5.5) дорівнюватиме:

$$H = U + pV = kT^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V + kT \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\ln Z}{\ln V} \right)_T,$$

отже,

$$H = kT \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\ln Z}{\ln T} \right)_V + \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\ln Z}{\ln V} \right)_T \right). \quad (2.5.7)$$

## 2. Статистичний інтеграл для ідеального газу

За допомогою статистичних методів найбільш повно вивчені властивості газів. Розглянемо перш за все ідеальний одноатомний класичний газ, як найбільш просту систему, для якої всі математичні викладки можуть бути виконаними до кінця. Тобто розглянемо систему з енергією  $E$ , що складається з  $N$  однакових одноатомних молекул ідеального газу. Розрахуємо статистичну суму  $Z$  такої системи в квазікласичному наближенні:

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} \approx \int_E e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \iint e^{-\frac{E}{kT}} dqdp,$$

де  $E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$  (ми врахували, що у молекул ідеального газу є тільки кінетична енергія). Окрім того, дискретне сумування за енергіями у квазікласичному наближенні нами замінено на неперервне інтегрування, тому у цьому випадку ми будемо називати статистичну суму *інтегралом стану*, який набуває вигляду:

$$I = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \iint e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}} dqdp = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i \right).$$

Оскільки координати і імпульси різних молекул взаємозалежні, тоді

$$I = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i \right) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N \left( \iint e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i \right).$$

Межі зміни координат імпульсів молекул однакові, тому всі інтеграли під знаком добутку теж однакові, тоді

$$I = \frac{1}{N!} (I_i)^N, \quad (2.5.8)$$

де

$$I_i = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i$$

– інтеграл стану для однієї молекули. Обрахуємо його:

$$I_i = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V dV \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3$$

Отримали відомий табличний інтеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

тоді інтеграл стану для однієї молекули ідеального газу матиме вигляд:

$$I_i = V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2},$$

а, враховуючи (2.5.8), отримаємо інтеграл стану для всієї досліджуваної системи, що є шуканим:

$$I = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}. \quad (2.5.9)$$

### 3. Обчислення основних термодинамічних функцій ідеального газу за допомогою канонічного розподілу. Рівняння стану ідеального газу, рівняння Гіббса-Гельмгольца

Враховуючи той факт, що у випадку дослідження ідеального газу як рівноважної термодинамічної системи, статистичну суму було замінено інтегралом стану, використаємо це під час розрахунків основних термодинамічних функцій ідеального газу.

Внутрішня енергія газу, згідно (2.5.1) і (2.5.9):

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln I)_V = kT^2 \frac{1}{I} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_V = kT^2 \frac{3N}{2T} = \frac{3}{2} NkT. \quad (2.5.10)$$

Вільна енергія газу, згідно (2.5.3) і (2.5.9):

$$F = -kT (\ln I)_V = -kT \ln \left( \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \right)_V.$$

Застосуємо для подальшого обрахунку формулу Стірлінга:

$$\ln N! \approx N \ln N - N = N \ln \frac{N}{e},$$

тоді

$$F = -NkT \ln \left( \frac{eV}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right)_V. \quad (2.5.11)$$

Знаючи вільну енергію можна обрахувати тиск системи, згідно (2.5.9) і (2.5.11) як

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NkT \frac{1}{\frac{eV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}}{N}} = \frac{NkT}{V},$$

тоді рівняння стану для ідеального газу набуде вигляду:

$$pV = NkT, \text{ або } p = nkT, \quad (2.5.12)$$

де  $n = \frac{N}{V}$  – концентрація молекул ідеального газу в об'ємі  $V$ .

Термодинамічний потенціал Гіббса з урахуванням (2.5.11) і (2.5.12) як

$$\Phi = F + pV = -NkT \ln \left( \frac{eV \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}}{N} \right) + NkT. \quad (2.5.13)$$

Ентальпія ідеального газу з урахуванням (2.5.10) і (2.5.12) як

$$H = U + pV = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT. \quad (2.5.14)$$

Рівняння Гіббса-Гельмгольца, згідно відомих термодинамічних співвідношення для простої системи, якою ї є наш розглядуваний ідеальний газ, має вигляд

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \text{ або } H = \Phi - T \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p$$

і після перевірки дадуть результат формул (2.5.10) і (2.5.14).

## 2.5.2 Реальний газ

1. Врахування взаємодії між молекулами. Статистичний інтеграл для реального газу малої густини в наближенні парної взаємодії.
2. Наближені вирази для ентропії, енергії й тиску реального газу.
3. Порівняння теоретичних наближень з емпіричним рівнянням Ван-дер-Ваальса, фізичний зміст поправок Ван-дер-Ваальса.

### 1. Врахування взаємодії між молекулами. Статистичний інтеграл для реального газу малої густини в наближенні парної взаємодії

Розглянемо неідеальний одноатомний газ; він характерний в першу чергу тим, що молекули газу взаємодіють на віддалі. Це ускладнює обчислення статистичного інтегралу. Тому розрахунок ведуть наближено, а реальний газ, як досліджуваний об'єкт, замінюється певною моделлю. Основні спрощення полягають в наступному:

1. Густина газу мала, отже він досить розріджений.
2. Сили притягання між атомами мають малий радіус дії.

Енергія такої термодинамічної системи складатиметься з кінетичної і потенціальної енергій молекул реального газу:

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.5.15)$$

Тоді статистичний інтеграл (в квазікласичному наближенні) набуває вигляду:

$$I = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left( \int e^{\frac{-p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right)^N \int e^{\frac{-U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N. \quad (2.5.16)$$

Статистичний інтеграл за імпульсами  $Z_p$  можна обчислити якщо, наприклад, звести його до гама-функції

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx = \frac{2}{n} \alpha^{-\frac{m+1}{n}} \Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right).$$

Ця рівність справедлива, якщо  $m \geq 0$  і  $n \geq 0$  (не обов'язково цілих). У нашому випадку

$$I_p = \int e^{\frac{-p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-p_z^2}{2mkT}} dp_z = Z_{p_1}^3,$$

$$I_{p_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT}} dp_x,$$

де  $m = 0$ ,  $n = 2$ ,  $\alpha = \frac{1}{2mkT}$ , отже

$$I_{p_1} = \frac{2}{2} \left( \frac{1}{2mkT} \right)^{-\frac{0+1}{2}} \Gamma\left(\frac{0+1}{2}\right) = (2mkT)^{\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},$$

тоді

$$I_{p_1} = (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{а } I_p = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.5.17)$$

таким чином, статистичний інтеграл для реального газу спрощується і набуває вигляду

$$I = \frac{1}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{\frac{-U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N$$

Тепер припустимо, що всю потенціальну енергію можна розбити на доданки, що описують взаємодію окремих пар частинок:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_k^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k).$$

Також припустимо, що взаємодія між будь-якою парою атомів залежить лише від віддалі між ними:

$$U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) = U(r_{ik}),$$

де  $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$  – віддаль між розглядуваною парою молекул.

Функція  $U(r)$  – однакова для всіх пар атомів, причому вид цієї кривої приблизно такий як не зображено на (рис.2.5) Коли  $r > d$  ( $d$  – приблизно рівне сумі радіусів атомів) виникають сили притягання, а коли  $r < d$  – сили відштовхування. За звичай сили взаємодії частинок швидко спадають з віддаллю, так що коли  $r > \rho$ , де  $\rho$  приблизно у 3–4 рази більше за  $d$ , вони практично дорівнюють нулю. Точний вигляд кривої  $U(r)$  за звичай не відомий. На практиці для зображення функції  $U(r)$  використовують напівемпіричні формули. Серед них широко відомі потенціал Леннард-Джонса

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

функція: Морзе

$$U(r) = D(1 - e^{-a(r-d)})^2$$

де  $\varepsilon, D, \sigma, a, d$  – сталі, що підбираються емпірично;  $r = d$  – точка мінімуму функції  $U(r)$ ,  $\varepsilon$  і  $D$  – глибина

потенціальної ями,  $\sigma = \left( \frac{d}{2} \right)^{\frac{1}{6}}$ .

Надалі, для зручності, потенціальну енергію будемо записувати як однократну суму:

$$U = \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} U(r_{ik}).$$

Тепер додавання ведеться за усіма можливими парами атомів. Тоді

$$e^{\frac{U}{kT}} = \sum_{i,k} U(r_{ik})$$

Введемо допоміжні функції

$$f_{ik} = e^{\frac{-U(r_{ik})}{kT}} - 1.$$

Тоді одержимо:

$$\begin{aligned} e^{\frac{-U}{kT}} &= \prod_{i,k} (1 + f_{ik}) = \\ &= (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + f_{1N})(1 + f_{23}) \dots (1 + f_{N-1,N}) = \end{aligned}$$

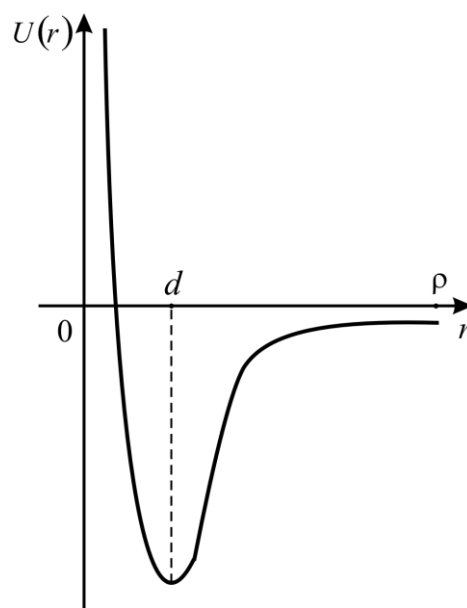


Рис. 2.5

$$= 1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{1N} + f_{23} + \dots + f_{N-1,N} + f_{12}f_{13} + \dots$$

В цій сумі добутками  $f_{ik}$  можна знехтувати. Дійсно,  $f_{ik}$  помітно відмінна від нуля, якщо  $r_{ik} < \rho$ . В цьому інтервалі функція  $U(r)$  не мала за модулем, а щоб добуток, наприклад  $f_{12}f_{13}$ , не був таким малим, що ним можна було б знехтувати, необхідно одночасне виконання двох умов:  $r_{12} < \rho$  і  $r_{13} < \rho$ . Отже, в такому разі досить близько зблизились три атоми (в початку координат знаходиться третій), тобто всі розташувались в сфері радіусом  $\rho$ . Але коли газ досить розріджений, то ймовірність такого утворення досить мала. Тому такими зіткненнями ми знехтуємо. Отже:

$$e^{\frac{-U}{kT}} \cong 1 + \sum_{i,k} f_{ik}$$

тоді

$$\begin{aligned} \int e^{\frac{-U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N &= \int (1 + \sum_{i,k} f_{ik}) dV_1 dV_2 \dots dV_N = \\ &= \int dV_1 dV_2 \dots dV_N + \sum_{i,k} \int f_{ik} dV_i dV_k \int dV_1 dV_2 \dots \\ &\dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_{k-1} dV_{k+1} \dots dV_N = V^N + \underbrace{\int dV_1 \dots dV_N}_{N-2} \sum_{i,k} \int f_{ik} dV_i dV_k. \end{aligned}$$

Тому що всі частинки в розглядуваній термодинамічній системі однакові, рівноправні, тому однаковими є й функції  $f_{ik}$ , отже, їх кількість – це кількість комбінацій з  $N$  по 2. Коли  $N \gg 1$

$$C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2},$$

отже, у такому наближенні маємо:

$$\int e^{\frac{-U}{kT}} \approx V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k.$$

Для обчислення останнього інтеграла введемо сферичні координати  $r, \theta, \varphi$  із центром, який співпадає з центром  $i$ -ї частинки. Це необхідно для того, щоб задати положення  $k$ -ї молекули відносно  $i$ -ї.

$$\int f_{ik} dV_i dV_k = \int dV_i \int f_{ik} dV_k = \int dV_i \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [e^{\frac{-U}{kT}} - 1] r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = V 4\pi \int_0^\infty [e^{\frac{-U}{kT}} - 1] r^2 dr$$

Останній інтеграл залежить від конкретного виду кривої  $U(r)$  і не може бути обрахованим у загальному вигляді. Введемо позначення:

$$\beta = 4\pi \int_0^\infty [e^{\frac{-U}{kT}} - 1] r^2 dr. \quad (2.5.18)$$



Тоді отримуємо, по-перше,

$$\int f_{ik} dV_i dV_k = \beta V,$$

по-друге,

$$\int e^{\frac{-U(r)}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \beta$$

і, по-третє,

$$I = \frac{1}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left( 1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right). \quad (2.5.19)$$

Таким чином, ми виконали обчислення статистичного інтегралу для неідеального розрідженого класичного газу в наближенні парної взаємодії. Його відмінність від ідеального газу полягає у наявності множника

$$1 + \frac{\beta N^2}{2V}.$$

Параметр  $\beta$ , якщо буде заданим закон взаємодії частинок, залежатиме лише від температури.

## 2. Наближені вирази для ентропії, енергії й тиску реального газу

Обчислимо вільну енергію реального газу, використавши формулу:

$$F = -kT(\ln Z)_V$$

Ми отримали, що для неідеального розрідженого класичного газу в наближенні парної взаємодії інтеграл стану системи має вигляд формули (2.5.19) Отже,

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - kT \ln \left( 1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right).$$

Величина параметру  $\beta$  – мала, тому що газ досить розріджений, тоді

$$\frac{\beta N^2}{2V} \ll 1, \quad (2.5.20)$$

а тому

$$\ln \left( 1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right) \approx \frac{\beta N^2}{2V}.$$

Отже,

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - kT \frac{\beta N^2}{2V}. \quad (2.5.21)$$

Використаємо рівняння Максвелла, що встановлюють зв'язок між термодинамічними функціями і термічними параметрами досліджуваної

термодинамічної системи, а саме рівняння зв'язку між вільною енергією системи та її ентропією або тиском:

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

Це дасть нам можливість, для початку, обрахувати ентропію реального газу, враховуючи й те, що параметр  $\beta$ , в загальному випадку, є функцією від температури:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} + k \frac{3N}{2} + k \frac{\beta N^2}{2V} + kT \frac{N^2}{2V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V$$

Використавши формулу Стірлінга:

$$N! \approx e^{-N} N^N,$$

остаточно отримуємо:

$$S = kN \ln \left( \frac{eV}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} kN + k \frac{\beta N^2}{2V} + kT \frac{N^2}{2V} \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_V. \quad (2.5.22)$$

Також можна відшукати і внутрішню енергію реального газу, враховуючи відоме термодинамічне співвідношення:

$$U = F + TS.$$

Тоді

$$\begin{aligned} U &= -kTN \ln \left( \frac{Ve}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - kT \frac{\beta N^2}{2V} + \\ &+ kTN \ln \left( \frac{eV}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} kTN + kT \frac{\beta N^2}{2V} + kT^2 \frac{N^2}{2V} \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_V = \\ &= \frac{3}{2} kNT + kT^2 \frac{N^2}{2V^2} \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

Отже,

$$U = \frac{3}{2} kNT + kT^2 \frac{N^2}{2V^2} \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_V. \quad (2.5.23)$$

З отриманого рівняння видно, що внутрішня енергія реального газу відрізняється від ідеального наявністю доданку:

$$kT^2 \frac{N^2}{2V^2} \left( \frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_V,$$

і враховує те, що параметр  $\beta$ , якщо буде заданим закон взаємодії частинок, залежатиме від температури.

Встановимо тепер рівняння стану реального газу. Для цього скористаємось рівнянням зв'язку між вільною енергією термодинамічної системи та її тиском:

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

У наближенні формули Стірлігна, вільна енергія реального газу має вигляд формули (2.5.21). Тоді

$$p = \frac{kTN}{V} - \frac{kTN^2\beta}{2V^2}. \quad (2.5.24)$$

З отриманого рівняння видно, що тиск реального газу відрізняється від ідеального наявністю доданку:

$$- \frac{kTN^2\beta}{2V^2}.$$

Таким чином, ми пересвідчилися, що калоричні  $F, U$  й термічні  $S, p$  параметри реального розрідженого класичного газу в наближенні парної взаємодії, як досліджуваної термодинамічної системи, відрізняються від відповідних величин ідеального газу.

### 3. Порівняння теоретичних наближень з емпіричним рівнянням Ван-дер-Ваальса, фізичний зміст поправок Ван-дер-Ваальса

Для реальних газів Ван-дер-Ваальс емпірично встановив рівняння:

$$\left( p + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT, \quad (2.5.25)$$

причому емпіричні поправки  $a$  та  $b$  записані тут для однієї молекули. Це рівняння значно точніше описує стан справжнього газу ніж рівняння Менделєєва–Клайперона. Тиск реального газу можна легко визначити з його емпіричного рівняння:

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NkT}{V} \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V}} - \frac{aN^2}{V^2}.$$

Для розріджених газів  $\frac{Nb}{V} \ll 1$ , а тому можна використати наближену формулу

$$\frac{1}{1+x} \approx 1-x \quad (|x| \ll 1),$$

і спростити частину співвідношення

$$\frac{1}{1 - \frac{Nb}{V}} \approx 1 + \frac{Nb}{V}.$$

Отже,

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2bkT}{V^2} - \frac{aN^2}{V^2}$$

Таким чином, за Ван-дер-Ваальсом, з урахуванням спрощень на випадок розрідженого газу,

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2}{V^2}(bkT - a). \quad (2.5.26)$$

Порівнюючи рівняння (2.5.24) і (2.5.26) отримаємо їх еквівалентність, якщо

$$bkT - a = -\frac{\beta kT}{2} \Rightarrow \beta = 2\left(\frac{a}{kT} - b\right).$$

Враховуючи (2.5.18), що

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} \left[ e^{\frac{-U(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr.$$

Цей інтеграл можна розбити на дві складові, а саме:

$$\beta = 4\pi \int_0^d \left[ e^{\frac{-U(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr + 4\pi \int_d^{\infty} \left[ e^{\frac{-U(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr.$$

Для області  $r \leq d$ ,  $e^{\frac{-U(r)}{kT}} \ll 1$ , тому:

$$4\pi \int_0^d \left[ e^{\frac{-U(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr \approx -4\pi \int_0^d r^2 dr = -\frac{4\pi d^3}{3},$$

де  $d$  – подвоєний радіус молекули. Тоді об'єм однієї молекули

$$V_0 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{4\pi d^3}{3} \frac{1}{8}, \quad (2.5.27)$$

отже,

$$\frac{4\pi d^3}{3} = 8V_0.$$

Таким чином, перший доданок, розглядуваного інтегралу, визначає восьмикратний власний об'єм молекули (атома) реального розрідженого газу.

Припустимо, що  $|U(d)| \ll kT$ , де  $|U(d)|$  – глибина потенціальної ями. Оскільки  $|U(r)| < |U(d)|$ , то  $|U(r)| \ll kT$ . Ми, таким чином припустили, що

сили взаємодії невеликі і їх вклад в загальну енергію газу значно менший від кінетичної енергії молекул. Тоді для  $r \geq d$

$$e^{\frac{-U(r)}{kT}} \approx 1 - \frac{U(r)}{kT} = 1 + \frac{|U(r)|}{kT}.$$

Другий доданок, розглядуваного інтегралу, з урахуванням такого наближення, спрощується:

$$4\pi \int_d^{\infty} [e^{\frac{-U(r)}{kT}} - 1] r^2 dr \approx \frac{4\pi}{kT} \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr.$$

Отже,

$$\beta = 2 \left( \frac{a}{kT} - b \right),$$

а з іншого боку,

$$\beta = -8V_0 + \frac{4\pi}{kT} \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr.$$

Порівнюючи обидва вирази, одержуємо:

$$-2b = -8V_0,$$

$$b = 4V_0.$$

(2.5.28)

Таким чином, ми встановили, що поправка  $b$  в рівнянні Ван-дер-Ваальса рівна чотирикратному об'єму молекули газу.

Далі,

$$\frac{2a}{kT} = \frac{4\pi}{kT} \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr,$$

$$a = 2\pi \int_0^{\infty} |U(r)| r^2 dr,$$

$4\pi \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr$  – повна енергія взаємодії двох молекул (правда, віддалі між молекулами газу, що менші за  $d$ , з розгляду виключені). Коли ж взяти величину  $\frac{4\pi}{V} \int_d^{\infty} |U(r)| r^2 dr = \bar{U}_{вз}$  – це буде середня енергія взаємодії двох молекул, тобто енергія притягання, коли усереднення відбувається за об'ємом, в якому можуть розташовуватись молекули.

Отже,

$$a = 2\pi \int_0^{\infty} |U(r)| r^2 dr = \frac{V}{2} \bar{U}_{вз}. \quad (2.5.29)$$

Таким чином, величина поправки  $a$  – це половина енергії притягання всіх молекул газу, що виникає на віддальх об'єму  $V$ , який реальний газ займає.

Відзначимо що в іншому інтервалі густин і температур зміст сталих  $a$  і  $b$  рівняння Ван-дер-Ваальса буде зовсім іншим. В розглянутому випадку – це емпіричні константи, що підбираються так, щоб рівняння було більш точним.

### 2.5.3 Теорема про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності і класична теорія теплоємності газу

1. Вивід теореми про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності із канонічного розподілу.
2. Застосування теореми в класичній теорії теплоємностей. Результати класичної теорії теплоємностей і порівняння їх з експериментальними даними.

#### 1. Вивід теореми про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності із канонічного розподілу

Для аналізу поведінки багатоатомного ідеального газу, коли з'являються поступальні, коливальні та обертальні ступені вільності необхідно довести теорему про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності. Пам'ятаємо, що кінетична енергія є квадратична форма від узагальненого імпульсу:

$$E_k = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2a_i}, \quad (2.5.30)$$

де  $a_i$  – коефіцієнти інерції. Наприклад, для багатоатомної молекули за відсутності коливальних ступенів вільності кінетична енергія:

$$E_k = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \sum_{i=1}^3 \frac{L_i^2}{2M_i},$$

де  $m$  – маса молекули,  $L_i$  та  $M_i$  – момент інерції та проекція моменту імпульсу відносно відповідної вісі.

Розглянемо канонічний розподіл Гіббса

$$dW(E) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma(E); \quad I = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma(E),$$

де  $E = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2a_i} + U(q_1, q_2, \dots, q_f)$  – повна енергія багатоатомної молекули із  $f$  ступенями вільності у зовнішньому силовому полі  $U(q_1, q_2, \dots, q_f)$ .

Середнє значення енергії такої молекули, що припадає на одну ступінь вільності дорівнюватиме:

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{1}{2a_i} \overline{p_i^2} = \frac{1}{2a_i} \int p_i^2 dW(E) = \frac{1}{2a_i^2} \int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma(E). \quad (2.5.31)$$

Розіб'ємо даний інтеграл на два:

$$\int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma(E) = \int p_i^2 e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i \int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma^*(E), \quad (2.5.32)$$

аналогічно для статистичного інтеграла:

$$I = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma(E) = \int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i \int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma^*(E), \quad (2.5.33)$$

де  $d\Gamma^* = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} dp_f$ .

Другі множники в інтегралах (2.5.32) і (2.5.33) тотожні, і тому при підстановці в (2.5.31) вони скоротяться. Таким чином:

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2a_i} \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i}{\int e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i}. \quad (2.5.34)$$

Оскільки підінтегральні функції в обох інтегралах чисельника й знаменника формули (2.5.34) швидко спадають із зростанням модуля  $p_i$ , тому можна обрати межі інтегрування від  $-\infty$  до  $+\infty$ . Тоді отримаємо табличні інтеграли:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (2kTm_i)^{3/2} \quad \text{і} \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2m_i kT}} dp_i = \sqrt{2\pi kTm_i}. \quad (2.5.35)$$

Після підстановки (2.5.35) у (2.5.34) отримуємо теорему про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності: *Середня кінетична енергія будь-якої поступальної, коливальної або обертальної ступені вільності молекули однакова і дорівнює*

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2a_i} \overline{p_i^2} = \frac{kT}{2}. \quad (2.5.36)$$

Абсолютно аналогічно можна довести, що при гармонічних коливаннях атомів у молекулі, коли потенціальна енергія являє собою квадратичну форму від узагальненої координати:

$$U = \sum_{i=1}^f \frac{bq_i^2}{2}, \quad (2.5.37)$$

середня потенціальна енергія будь-якої коливальної ступені вільності молекули

$$\bar{u} = \frac{kT}{2}, \quad (2.5.38)$$

тобто загалом середня енергія будь-якої коливальної ступені вільності молекули

$$\bar{\varepsilon} = \bar{u} + \bar{\varepsilon}_k = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT. \quad (2.5.39)$$

Якщо застосувати цю теорему до одноатомного ідеального газу, то для одного моля його внутрішня енергія дорівнюватиме

$$\bar{E} = \bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kTN_A = \frac{3}{2} RT,$$

тоді згідно відомого рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів, що

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E}, \quad (2.5.40)$$

з урахуванням отриманого результату (2.5.40), остаточно маємо

$$pV = RT.$$

Що підтверджує відоме рівняння Менделєєва-Клайперона

## 2. Застосування теореми в класичній теорії теплоємностей. Результати класичної теорії теплоємностей і порівняння їх з експериментальними даними

Застосуємо тепер отриману теорему до аналізу теплоємності  $n$ -атомного ідеального газу. Кожна молекула такого газу при  $n \geq 3$  має  $3n$  ступенів вільності, з них 3 поступальні, 3 обертальні та  $3n - (3+3)$  коливальні ступені вільності.

Внутрішня енергія такого газу:

$$U = N\bar{\varepsilon} = N \left( \frac{3kT}{2} + \frac{3kT}{2} + skT \right) = NkT(s+3). \quad (2.5.41)$$

Тоді теплоємність:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk(s+3). \quad (2.5.42)$$

Перевірка показує, що експериментальне і теоретичне значення теплоємностей не співпадають вже для двохатомних газів. У двохатомному газі кожна молекула має три поступальні, дві обертальні та одну коливальну ступені вільності. Відповідно

$$U = N\bar{\varepsilon} = N \left( \frac{3kT}{2} + kT + kT \right) = \frac{7}{2} NkT \text{ і } C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{7}{2} Nk \quad (2.5.43)$$

Однак, експеримент показує, що теплоємність двохатомних газів залежить від температури (спадає при її зменшенні (рис. 2.6) і уже при кімнатних температурах приймає значення близьке до  $5/2 Nk$  замість  $7/2 Nk$ . Щодо теоретичних порівнянь, то теплоємність у  $5/2 Nk$  має газ у якого відсутні

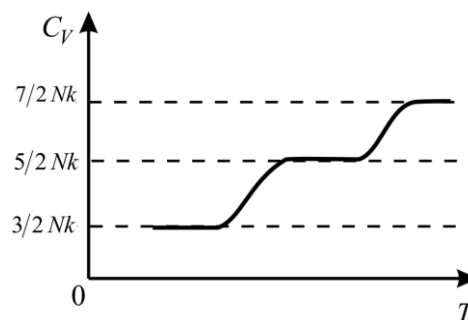


Рис. 2.6



коливальні ступені вільності. Причина такої помилки криється у тому, що поведінка молекул газу не описується законами класичної механіки.

Розглянемо один з варіантів класичної теорії теплоємності молекул, що складаються з  $N$  атомів. Нехай молекула містить  $N$  атомів, як система з  $N$  частинок. Така система може мати  $f$  ступенів вільності. Для  $N$  частинок  $f = 3N$ , причому

$$f = i_{\text{п}} + i_{\text{об}} + i_{\text{кол}}$$

тобто

$$3N = i_{\text{п}} + i_{\text{об}} + i_{\text{кол}}.$$

Окрім того, коливання атомів в молекулі є гармонійними. Згідно теореми про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності для молярної теплоємності матимемо:

$$C_V = \left( \frac{i_{\text{п}}}{2} + \frac{i_{\text{об}}}{2} + i_{\text{кол}} \right) R = \frac{i_{\text{п}} + i_{\text{об}} + 2i_{\text{кол}}}{2} R,$$

де  $i_{\text{кол}} = 3N - i_{\text{п}} - i_{\text{об}}$ . Отже,

$$C_V = \frac{i_{\text{п}} + i_{\text{об}} + 2(3N - i_{\text{п}} - i_{\text{об}})}{2} R = \frac{6N - i_{\text{п}} - i_{\text{об}}}{2} R,$$

якщо врахувати, що  $i_{\text{п}} = 3$ , тоді

$$C_V = \frac{6N - 3 - i_{\text{об}}}{2} R. \quad (2.5.44)$$

Розглянемо часткові випадки:

а) Молекула лінійна. В такому разі  $i_{\text{об}} = 2$ . Тоді, згідно (2.5.44), матимемо:

$$C_V = \frac{6N - 3 - 2}{2} R = \frac{6N - 5}{2} R.$$

Наприклад,  $N = 2$ , тоді

$$C_V = \frac{6N - 5}{2} R = \frac{6 \cdot 2 - 5}{2} R = \frac{12 - 5}{2} R = \frac{7}{2} R.$$

Для молярної теплоємності при сталому тиску, використавши відоме співвідношення Майєра:

$$C_p = C_V + R = \frac{7}{2} R + R = \frac{9}{2} R,$$

а стала адіабати:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{9}{7}.$$

б) Молекула нелінійна. В такому разі  $i_{\text{об}} = 3$ . Тоді, згідно (2.5.44), матимемо:

$$C_V = \frac{6N - 3 - 3}{2} R = \frac{6N - 6}{2} R.$$

Наприклад,  $N = 3$ , тоді

$$C_V = \frac{6N - 6}{2} R = \frac{6 \cdot 3 - 6}{2} R = \frac{18 - 6}{2} R = 6R.$$

Для молярної теплоємності при сталому тискові:

$$C_p = C_V + R = 6R + R = 7R,$$

а стала адіабати:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{6}.$$

в) Молекула одноатомна. В такому разі  $i_{об} = 1$  і  $N = 1$ . Тоді, згідно (2.5.44), матимемо:

$$C_V = \frac{6 - 3 - 0}{2} R = \frac{3}{2} R.$$

Для молярної теплоємності при сталому тискові:

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R,$$

а стала адіабати:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

Це єдиний випадок збігу експерименту і теорії.

#### **2.5.4 Квантова теорія теплоємності двохатомного ідеального газу.**

1. Обчислення статистичної суми за станами однієї молекули. Поділ теплоємності на складові, які відповідають поступальному, коливальному і обертальному руху молекули двохатомного ідеального газу.
2. Обчислення складових теплоємності і порівняння результатів з експериментальними даними.

#### **1. Обчислення статистичної суми за станами однієї молекули. Поділ теплоємності на складові, які відповідають поступальному, коливальному і обертальному руху молекули двохатомного ідеального газу**

Оскільки класична статистика приводить до неточних результатів, скористаємось квантовою теорією. Розглянемо систему, що складається із  $N$  молекул двохатомного ідеального газу. Тобто поведінку молекул такого

газу будемо описувати за допомогою законів квантової механіки й оскільки газ ідеальний, то врахуємо той факт, що молекули газу на відстані не взаємодіють.

Обрахуємо статистичну суму такого газу:

$$Z = \sum_{E=0}^{\infty} e^{-\frac{E}{\kappa T}} \Omega(E) = \sum_{E=0}^{\infty} e^{-\frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_i}{\kappa T}} \prod_{i=1}^N \Omega(\varepsilon_i) = \prod_{i=1}^N \sum_{\varepsilon_i=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\kappa T}} \Omega(\varepsilon_i) = \frac{1}{N!} \left[ \sum_{\varepsilon_i=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\kappa T}} \Omega(\varepsilon_i) \right]^N$$

або інакше

$$Z = \frac{1}{N!} (z_i)^N, \quad (2.5.45)$$

де  $z_i = \sum_{\varepsilon_i=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\kappa T}} \Omega(\varepsilon_i)$  – статистична сума однієї молекули.

Ми врахували, що в ідеальному газі енергія – адитивна функція від числа частинок, а статистична вага – мультиплікативна. Множник  $N!$  у (2.5.45) враховує те, що частинки ідеального газу з квантової точки зору є тотожними і перестановка частинок місцями не змінює характеристик системи.

У квантовій механіці встановлюється, що поступальний рух  $i$ -ї молекули як цілого може бути відокремлений від інших рухів:

$$\varepsilon_i = (\varepsilon_i)_{\text{пост}} + (\varepsilon_i)_{\text{вн}},$$

де  $\varepsilon$  – енергія однієї молекули,  $\varepsilon_{\text{пост}}$  – енергія поступального її руху й  $\varepsilon_{\text{вн}}$  – енергія її внутрішнього руху (такий тип руху присутній, бо молекула структурована – двохатомна). З іншого боку, енергію внутрішнього руху двохатомної молекули можна подати у вигляді суми енергії руху її електронів, енергії коливань атомів й енергії обертання молекули як цілого.

При низьких температурах (ними можна вважати й кімнатні) електронні енергетичні рівні майже не збуджуються. Тоді:

$$\varepsilon_i = (\varepsilon_i)_{\text{пост}} + (\varepsilon_i)_{\text{об}} + (\varepsilon_i)_{\text{кол}}, \quad (2.5.46)$$

тоді

$$z_i = \sum_{\varepsilon_i=1}^{\infty} e^{-\frac{(\varepsilon_i)_{\text{пост}} + (\varepsilon_i)_{\text{об}} + (\varepsilon_i)_{\text{кол}}}{\kappa T}} \Omega_{\text{пост}}(\varepsilon_i) \Omega_{\text{об}}(\varepsilon_i) \Omega_{\text{кол}}(\varepsilon_i) = (z_i)_{\text{пост}} (z_i)_{\text{об}} (z_i)_{\text{кол}}.$$

Таким чином, статистична сума однієї молекули являє собою добуток поступальної, обертальної та коливальної складової.

Якщо врахувати також принцип тотожності квантових частинок, тоді статистична сума всієї досліджуваної системи з  $N$  молекул, що утворюють ідеальних двохатомний газ, визначатиметься за формулою:

$$Z = \frac{1}{N!} ((z_i)_{\text{пост}} (z_i)_{\text{об}} (z_i)_{\text{кол}})^N = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{об}} \cdot Z_{\text{кол}}, \quad (2.5.47)$$

де  $Z_{\text{пост}} = \frac{(z_i)_{\text{пост}}^N}{N!}$ ;  $Z_{\text{об}} = (z_i)_{\text{об}}^N$ ;  $Z_{\text{кол}} = (z_i)_{\text{кол}}^N$ .

Відповідно для внутрішньої енергії:

$$U = U_{\text{пост}} + U_{\text{об}} + U_{\text{кол}}$$

причому

$$U_{\text{пост}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{\text{пост}})_V; \quad U_{\text{об}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{\text{об}})_V; \quad U_{\text{кол}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{\text{кол}})_V.$$

Відповідні складові теплоємності:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = (C_V)_{\text{пост}} + (C_V)_{\text{об}} + (C_V)_{\text{кол}}.$$

## 2. Обчислення складових теплоємності і порівняння результатів з експериментальними даними

Розглянемо кожний з відокремлених вище рухів окремо й обрахуємо відповідні складові теплоємності, що відповідають поступальному, коливальному і обертальному рухові молекули:

а) *Поступальний рух.*

Рівні енергії поступального руху квазінеперервні, а тому під час обрахунку статистичної суми такого типу руху можна використати квазікласичне наближення, отже

$$\begin{aligned} (z_i)_{\text{пост}} &= \sum_{\varepsilon_i} \Omega_{\text{пост}}(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \approx \int_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega_{\text{пост}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq dp = \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \prod_{i=1}^3 \iint e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dq_i d\bar{p}_i = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V dV \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3, \end{aligned}$$

тому що всі координати і напрямки є рівноправними

Пам'ятаємо табличний інтеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

тоді

$$(z_i)_{\text{пост}} = V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2},$$

а з урахуванням (2.5.47), статистична сума поступальної ступені вільності для всієї системи – ідеальний двохатомний газ матиме вигляд:

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \quad (2.5.48)$$

Внутрішня енергія поступального руху системи:

$$U_{\text{пост}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{\text{пост}})_V = kT^2 \frac{3N}{2T} = \frac{3}{2} NkT, \quad (2.5.49)$$

що збігається з формулою для одноатомного ідеального газу. Тоді теплоємність:

$$(C_V)_{\text{пост}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (2.5.50)$$

що збігається з класичною теорією теплоємності.

б) *Коливальний рух.*

Вважаючи коливальний рух молекули гармонійним, використаємо для енергії такого типу руху формулу квантового гармонічного осцилятора:

$$(\varepsilon_i)_{\text{кол}} = \varepsilon_v = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5.51)$$

де індекс  $v$  біля енергії  $\varepsilon_v$  означає *variable* – коливальний.

Врахувавши, що рівні енергії квантового осцилятора є невивродженими і кратність вивродження  $\Omega(\varepsilon) = 1$ , запишемо статистичну суму коливальної ступені вільності для однієї молекули:

$$(z_i)_{\text{кол}} = \sum_{\varepsilon_v} e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n+1/2)}{kT}} = e^{-\frac{\theta_v}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta_v}{T}},$$

де  $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$  – характеристична температура коливального руху молекули.

Згадавши формулу для суми геометричної прогресії із множником  $q$ :

$$S_n = \sum_{n=0}^{\infty} a_n = \frac{a_0 - q \cdot a_0}{1 - q},$$

остаточно отримаємо:

$$(z_i)_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} = \left[ 2\text{sh} \left( \frac{\theta_v}{2T} \right) \right]^{-1}, \quad (2.5.52)$$

де  $\operatorname{sh}\left(\frac{\theta_v}{2T}\right) = \frac{e^{\frac{\theta_v}{2T}} - e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{2}$  – синус гіперболічний.

Тоді для всієї системи – ідеальний двоатомний газ, статистична сума коливального руху його молекул дорівнюватиме, з урахування формули (2.5.47),

$$Z_{\text{кол}} = ((z_i)_{\text{кол}})^N.$$

Коливальна складова внутрішньої енергії:

$$U_{\text{кол}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{\text{кол}})_V = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln((z_i)_{\text{кол}})^N = \frac{Nk\theta_v}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{\theta_v}{2T}\right),$$

де  $\operatorname{cth}\left(\frac{\theta_v}{2T}\right) = \frac{e^{\frac{\theta_v}{2T}} + e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{e^{\frac{\theta_v}{2T}} - e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}$  – котангенс гіперболічний.

А теплоємність коливальної ступені вільності двоатомного ідеального газу:

$$(C_V)_{\text{кол}} = \left(\frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{4} \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \left[\operatorname{sh}\left(\frac{\theta_v}{2T}\right)\right]^{-2}. \quad (2.5.53)$$

Отже,  $(C_V)_{\text{кол}}$  – складна функція температури. Таким чином,  $(C_V)_{\text{кол}} = f(T)$ , причому коли  $T = 0$  К тоді й  $(C_V)_{\text{кол}} = 0$ .

Для більшості молекул характеристична температури їх коливального руху  $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$  порядку  $10^3$ - $10^4$  К (наприклад, для гідрогену вона становить 6100 К, для азоту – 3340 К, для кисню – 2230 К). Тому при кімнатних температурах і нижче коливальна теплоємність дуже мала і тому за таких умов нею нехтують.

Тобто, при кімнатних температурах можна вважати, що  $\theta_v \gg T$ , тоді

$$(C_V)_{\text{кол}} \approx Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\theta_v/T} \approx 0. \quad (2.5.54)$$

При високих температурах ( $T \gg \theta_v$ ) отримуємо:

$$(C_V)_{\text{кол}} \approx Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^{-2} = Nk, \quad (2.5.55)$$

що співпадає з класичною теорією теплоємності.

в) *Обертальний рух.*

Обертальний рух двоатомної молекули є подібним до моделі квантового ротатора, у якого постійний момент інерції (ця модель годиться

за умови малої амплітуди коливань атомів). Пам'ятаємо, що момент імпульсу ротатора кантується за законом:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1).$$

Тоді енергія обертового руху однієї молекули визначатиметься як:

$$\varepsilon_l = \frac{L^2}{2M} = \frac{\hbar^2}{2M} l(l+1), \quad l=1, 2, \dots \quad (2.5.56)$$

де  $M$  – маса молекули,  $l$  – орбітальне квантове число, а кратність виродження за цим числом –  $\Omega_l = 2l+1$ . Тоді відповідна статистична сума дорівнюватиме:

$$(z_i)_{об} = \sum_{\varepsilon_r} e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2MkT}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r l(l+1)}{T}}, \quad (2.5.57)$$

де  $\varepsilon_r$  – енергія обертового руху квантового ротатора, індекс  $r$  біля енергії

$\varepsilon_r$  означає *rotor* – вихор,  $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Mk}$  – характеристична температура обертового руху. Величина  $\theta_r$  порядку 0,1 – 10 К чи ще менша, для хлору 0,36 К, для азоту 2,9 К, для кисню 2,1 К. Винятком є водень, для якого  $\theta_r = 85$  К.

Таким чином, при кімнатних температурах можна вважати, що  $\theta_r \ll T$ , інтервал між рівнями енергії  $k\theta_r \ll kT$  і в (2.5.57) можна замість сумування застосувати інтегрування:

$$(z_i)_{об} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r l(l+1)}{T}} \approx \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r l(l+1)}{T}} dl,$$

далі виконаємо заміну змінних

$$x = l(l+1) \Rightarrow dx = 2l+1,$$

отже,

$$(z_i)_{об} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_r x}{T}} dx = \frac{T}{\theta_r}.$$

Тоді для всієї системи – ідеальний двоатомний газ, статистична сума обертового руху його молекул при низьких температурах дорівнюватиме, з урахування формули (2.5.47),

$$Z_{об} = \left( \frac{T}{\theta_r} \right)^N.$$

Обертальна складова внутрішньої енергії:

$$U_{об} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{об})_V = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{T}{\theta_r} \right)^N = NkT,$$

а теплоємність:

$$(C_V)_{об} = \left( \frac{\partial U_{об}}{\partial T} \right)_V = Nk. \quad (2.5.58)$$

У випадку достатньо низьких температур ( $\theta_r \ll T$ ) кожен наступний доданок у сумі (2.5.57) набагато менший за попередній, таким чином

$$(z_i)_{об} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r l(l+1)}{T}} \approx 1 + 3e^{-\frac{2\theta_r}{T}}$$

Тоді для всієї системи – ідеальний двоатомний газ, статистична сума обертового руху його молекул при низьких температурах дорівнюватиме, з урахування формули (2.5.47),

$$Z_{об} = \left( 1 + 3e^{-\frac{2\theta_r}{T}} \right)^N.$$

Обертальна складова внутрішньої енергії:

$$\begin{aligned} U_{об} &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_{об})_V = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( 1 + 3e^{-\frac{2\theta_r}{T}} \right)^N = \\ &= 3NkT^2 \frac{2\theta_r}{T} e^{-\frac{2\theta_r}{T}} = 6NkT\theta_r e^{-\frac{2\theta_r}{T}}, \end{aligned}$$

а теплоємність:

$$(C_V)_{об} = \left( \frac{\partial U_{об}}{\partial T} \right)_V = 12NkT \left( \frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-\frac{2\theta_r}{T}}. \quad (2.5.59)$$

Коли  $T \rightarrow 0$  тоді й  $(C_V)_{об} \rightarrow 0$ .

Отже, результати підрахунків в квантовій теорії співпадають з результатами дослідів. При низьких температурах основний вклад у теплоємність двоатомного газу дають поступальні ступені вільності (як одноатомний газ). Потім при збільшенні температури виникають обертові ступені вільності, теплоємність поступово росте до  $C_V = \frac{3}{2}kN + kN = \frac{5}{2}kN$ . При температурі біля 300 К починають збуджуватись коливальні ступені вільності, що також веде до зростання теплоємності.

Необхідно відзначити також, що коли  $T \rightarrow 0$ , загальне значення  $C_V \neq 0$ , бо згідно наших розрахунків  $(C_V)_{пост} = \frac{3}{2}Nk$ , що суперечить експерименту. Ця невідповідність обумовлена тим, що ми під час доведення ігнорували квантові особливості поступального руху молекул (дискретністю енергорівнів, принципом Паулі і ін.), а також фазовий



перехід газу в рідкий, а потім твердий стани, що веде до зміни характеру руху атомів і молекул.

*Запитання для самоконтролю:*

1. Як знайти значення основних термодинамічних величин за канонічним розподілом?
2. Запишіть інтеграл стану для однієї молекули ідеального одноатомного газу. Чому він дорівнює?
3. Чому він дорівнює статистична сума ідеального одноатомного газу?
4. Запишіть рівняння Гіббса-Гельмгольца для простої системи.
5. Опишіть найпростішу модель реального газу.
6. Намалуйте та проаналізуйте графік потенціальної енергії взаємодії пари частинок в найпростішій моделі реального газу.
7. Як обчислити вільну енергію реального газу?
8. Чим і як відрізняються калоричні й термічні параметри реального розрідженого класичного газу в наближенні парної взаємодії від відповідних величин ідеального газу?
9. Запишіть рівняння Ван-дер-Ваальса. Поясніть величини.
10. Сформулюйте теорему про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями вільності.
11. Застосуйте цю теорему до розрахунку внутрішньої енергії одного моля одноатомного ідеального газу.
12. Чому дорівнює середня потенціальна енергія будь-якої коливальної ступені вільності молекули?
13. Як співвідноситься теоретичне значення класичної теорії теплоємностей для двохатомних газів з експериментальним?
14. На які складові можна розкласти теплоємності двохатомного ідеального газу?
15. Запишіть статистичну суму системи з  $N$  молекул двохатомного ідеального газу.
16. Що показує характеристична температура коливального руху молекули? Який порядок її значень?
17. Що показує характеристична температура обертового руху молекули? Який порядок її значень?
18. Чому дорівнює енергія обертового руху квантового ротатора?
19. Проаналізуйте формулу теплоємності коливального руху молекул двохатомного ідеального газу при високих та низьких температурах.
20. Проаналізуйте формулу теплоємності обертового руху молекул двохатомного ідеального газу при високих та низьких температурах.

## **2.6 Квантова статистика ідеальних газів.**

### **2.6.1 Розподіли Фермі і Бозе**

1. Врахування квантових особливостей поведінки частинок. Нерозрізненість частинок.
2. Квантовий розподіл Гіббса для ідеального газу тотожних частинок.

3. Вивід формул статистичних розподілів Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна з великого канонічного розподілу Гіббса.
4. Умови переходу до розподілу Гіббса (Максвелла-Больцмана), критерій виродження.

### 1. Врахування квантових особливостей поведінки частинок. Нерозрізненість частинок

У даній темі розглянемо основи статистичної теорії з урахуванням квантових особливостей частинок. Наприклад, дискретність рівнів енергії, що відображена у формулі канонічного розподілу Гіббса

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}.$$

Інші особливості квантового опису стосуються загального поняття кількості станів системи. А саме, для розрахунку цієї величини необхідно враховувати тотожність частинок.

Згідно принципів квантової механіки частинки одного сорту (елементарні частинки, атоми, молекули) не просто однакові за своїми властивостями, але абсолютно нерозрізнені між собою. Як наслідок два стани системи, що відрізняються лише перестановкою частинок за допустимими для них (одно частковим) станам, теж виявляються нерозрізненими між собою. Їх необхідно приймати як один стан системи в цілому. Принципово невірно було б стверджувати, що в системі тотожних частинок частинка  $A$  має набір квантових чисел  $\alpha$ , а частинка  $B$  – набір  $\beta$ . Можна говорити лише про такий стан системи, в якому вона із загальної кількості частинок має стан  $\alpha$ , а інша  $\beta$ , без будь-якої конкретизації, до якої саме з частинок квантові числа  $\alpha$  і  $\beta$  стосуються.

У класичній механіці, незважаючи на однаковість частинок, має місце принципова можливість розрізнити їх за траєкторіями руху. Тому у класичній статистиці було б непослідовним врахування тотожності частинок. Але в тому й справа, що класична фізика не існує самостійно, а є граничним випадком квантової. В квантовій статистиці тотожність частинок завжди враховується, що ми і зробимо у всіх отриманих нами раніше класичних статистичних співвідношеннях. Саме через повну нерозрізненість частинок у квазікласичну формулу

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma$$

був введений множник  $1/N!$ , і що застосовувалась нами під час вивчення властивостей газів.

Квантові частинки поділяють на *ферміони* – частинки з напівцілим спіном – і *бозони* – частинки з нульовим або цілим спіном. Окрім силової взаємодії у системах, що складаються з однакових частинок, має місце своєрідний взаємний вплив їх одна на одну, пов'язаний тотожністю. Це так звані обмінні ефекти. Наприклад, принцип Паулі забороняє двом ферміонам одного й того ж сорту перебувати в одному й тому ж квантовому стані. Наявність обмінних взаємодій не дозволяє також застосовувати канонічний розподіл для окремих бозонів, як це допускається для частинок у класичній статистиці. В системі однакових бозонів найменшої квазінезалежної підсистеми може бути сукупність всіх частинок, що перебувають і одному й тому ж квантовому стані.

## 2. Квантовий розподіл Гіббса для ідеального газу тотожних частинок

Розглянемо систему, що перебуває в термостаті як у тепловому так і у дифузному контакті, тобто термостат і система можуть обмінюватись між собою не лише енергією, а й масою (частинками). Система-термостат перебувають у стані рівноваги, тобто утворюють замкнену та адіабатично ізольовану систему.

Взаємодія між системою та термостатом достатньо мала, а тому

$$E = E_C + E_T, \text{ а } N = N_C + N_T.$$

Система і термостат квазінезалежні одна відносно одної, а тому за умови термодинамічної рівноваги стан системи задається її енергією і числом частинок, тобто  $E_C = \varepsilon$  і  $N_C = n$ . Стан системи при одних і тих же значеннях  $\varepsilon$  і  $n$  – є рівно ймовірним.

Відзначимо, що  $W(\varepsilon, n)$  – це імовірність того, що система має енергію  $\varepsilon$  і число частинок  $n$ . Вона буде визначатись великим канонічним розподілом Гіббса:

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}.$$

Але ми повинні звернути увагу ще на одну особливість квантових систем однакових квантових частинок. Адже квантові частинки не просто однакові, але й тотожні повністю. Отже, вони повинні підкорятись квантовому принципу тотожності. Як раз тому для квазікласичного випадку в формулу для  $Z$  був введений множник  $1/N!$

*Принцип тотожності* приводить до того, що в одному й тому ж квантовому стані не може передувати більше ніж одна частинка (або жодної).

Для того, щоб відшукати імовірність стану ідеального квантового газу, необхідно визначити, скільки частинок перебувають у квантовому стані  $\alpha$ , тобто  $n_\alpha$ . Точніше, потрібно відшукати його середнє значення  $\bar{n}_\alpha$ , бо значення  $n_\alpha$  весь час змінюється.

Для цього скористаємось великим канонічним розподілом, застосовуючи його до підсистеми, що складається з всіх атомів газу, що перебувають у квантовому стані  $\alpha$ . Останні частинки газу утворюють термостат.

Тоді імовірність того, що ця підсистема має енергію  $\varepsilon$  і кількість частинок  $n$ , дорівнює:

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n) e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}{\sum_{\varepsilon} \sum_n \Omega(\varepsilon, n) e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}.$$

Тому, що всі частинки в стані  $\alpha$  мають однакове значення енергії (квантовий стан)  $\varepsilon_\alpha$ , тоді маємо  $\varepsilon = n\varepsilon_\alpha$ . Крім того, байдуже, які  $n$  частинок з  $N$  входять в дану підсистему (адже вони рівноправні). Отже, кожному набору з  $n$  атомів відповідає лише один квантовий стан підсистеми. Тому

$$\Omega(\varepsilon, n) = \Omega(n) = 1.$$

Отже,

$$W(\varepsilon, n) = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}}{\sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}}. \quad (2.6.1)$$

Це і є шуканий розподіл Гіббса для квантового ідеального газу тотожних частинок моделі Максвелла-Больцмана.

### 3. Вивід формул статистичних розподілів Фермі-Дірака і Бозе-Ейнштейна з великого канонічного розподілу Гіббса

Для того, щоб відшукати загальну кількість частинок розглядуваної підсистеми, що перебувають у квантовому стані  $\alpha$ , або точніше їх середнє значення  $\bar{n}_\alpha$ , бо значення  $n_\alpha$  весь час змінюється, скористаємось формулою:

$$N = \bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z,$$

де  $Z$  – статистична сума

$$Z = \sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}.$$

Отже:

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}.$$

Для обчислення суми в цій формулі необхідно знати, в яких межах змінюється кількість частинок в підсистемі. Найменша їх кількість в даному квантовому стані є нуль. Найбільша їх кількість залежить від того, які саме частинки перебувають в підсистемі.

Нехай до складу підсистеми входять частинки – ферміони (з півцілим спіном). В такому разі в квантовому стані перебуватиме лише одна частинка або ж жодної. Тоді:

$$\begin{aligned} \bar{n}_\alpha &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^1 e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} \right) = \\ &= kT \frac{1}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}} e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} \frac{1}{kT} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}, \end{aligned}$$

тобто

$$\bar{n}_\alpha = f_\Phi = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}. \quad (2.6.2)$$

Це і є розподіл Фермі-Дірака. Він визначає середню кількість частинок Фермі, що перебувають у квантовому стані  $\alpha$  з енергією  $\varepsilon_\alpha$ .

Але його можна тлумачити і інакше: це ймовірність того, що частинка Фермі перебуває у квантовому стані  $\alpha$  з енергією  $\varepsilon_\alpha$ .

Для бозонів кількість частинок в даному квантовому стані нічим не обмежується, а тому  $0 \leq n_\alpha \leq N$ . Як правило у системах, що підкоряються статистичним закономірностям,  $N \gg 1$ , а в граничному випадку  $n_\alpha \rightarrow \infty$ .

Але ряд  $\sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}$  збігається, якщо  $e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}} < 1$ . Але тому, що  $\varepsilon_\alpha > 0$ , тоді потрібно, щоб  $\mu \leq 0$ . Для бозонів ця умова виконується завжди. І наш ряд – це нескінченно спадна геометрична прогресія, що має  $q < 1$ . Тому:

$$\sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}},$$

бо  $S = \frac{a_0}{1-q}$ ;  $a_0 = 1$ ;  $q = e^{-\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}}$ .

Тому:

$$\begin{aligned} \bar{n}_\alpha &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n e^{-\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT} n} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}}} = -kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}} \right) = \\ &= -kT \frac{1}{1 - e^{-\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}}} \left( -e^{-\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}} \right) \frac{1}{kT} = \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}. \end{aligned}$$

Отже:

$$\bar{n}_\alpha = f_\delta = \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}. \quad (2.6.3)$$

Це і є формула розподілу Бозе-Ейнштейна.

В тому випадку коли енергорівень вироджений, тоді кількість частинок в даному квантовому стані пропорційна кратності виродження (статистичній вазі системи) –  $g_\alpha$ , то тоді

$$n(\varepsilon_\alpha) = g_\alpha \bar{n}_\alpha = \frac{g_\alpha}{e^{-\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (2.6.4)$$

Це і є квантові статистичні розподіли Фермі-Дірака (+) та Бозе-Ейнштейна (-) для виродженого енергостану досліджуваної системи.

Таким чином, властивості ферміонного і бозонного квантових ідеальних газів різко відміні, і тому говорять, що вони підкоряються двом різним квантовим статистикам: статистиці Бозе-Ейнштейна і статистиці Фермі-Дірака, які відрізняються між собою знаком у розподілі частинок за квантовими станами.

#### 4. Умови переходу до розподілу Гіббса (Максвелла-Больцмана), критерій виродження

Коли порівняти обидві функції квантового розподілу, за умови що

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1,$$

тоді

$$e^{-\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} \gg 1$$

отже,

$$\bar{n}_\alpha \cong e^{-\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}.$$

Це співвідношення називають *розподілом Больцмана*. Це квантовий аналог класичного розподілу Максвелла-Больцмана.

Підкреслимо, що цьому розподілу підкоряються частинки, які є квантовими, але для яких не береться до уваги принцип тотожності (тобто, це той випадок, коли частинки між собою повністю не взаємодіють).

Якщо врахувати, що енергорівні розміщені дуже густо, тоді можна припустити, що енергія – квазінеперервна величина, а  $dg(\varepsilon)$  – кількість квантових станів частинки в інтервалі енергій  $\varepsilon \in [\varepsilon_\alpha; \varepsilon_\alpha + d\varepsilon_\alpha]$ , тобто

$$dn(\varepsilon) = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} dg(\varepsilon).$$

Отримане співвідношення насправді співпадає з класичною *формулою розподілу Максвелла-Больцмана* і є його квантовим аналогом.

З'ясуємо за яких умов виконується розподіл Больцмана для квантових систем. Для відшукання цих умов обчислимо хімічний потенціал  $\mu$ , скориставшись умовою нормування формули статистичного розподілу:

$$\int_0^\infty dn(\varepsilon) = N,$$

або

$$N = e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dg(\varepsilon),$$

звідки

$$\mu = -kT \ln \frac{1}{N} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dg(\varepsilon).$$

Як ми вже отримували раніше,  $dg = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}$ . Елементарний об'єм фазового простору однієї частинки  $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ , а коли просторові і імпульсні координати незалежні –  $\Gamma = V \int dp_x dp_y dp_z$ . Якщо енергія частинки  $\varepsilon$ , то їй відповідає значення імпульсу  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ , причому, якщо  $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$ , тоді  $-p_0 < p < p_0$ .

Отже, в просторі імпульсів стан з енергією  $\varepsilon_0$  заповнює сферу радіуса  $p_0$ , тобто

$$\int_{\Gamma} dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi p_0^3,$$

отже

$$\Gamma = \frac{4}{3} \pi p_0^3 V = \frac{4}{3} \pi V (2m\varepsilon_0)^{\frac{3}{2}}.$$

Таким чином:

$$d\Gamma(\varepsilon) = 4\pi mV \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon.$$

Якщо врахувати ще й те, що квантова частинка має спінові ступені вільності, тоді кількість станів буде більшою в  $g_s(S)$  разів, де  $g_s$  – кількість різних орієнтацій вектора спіну частинки. Отже:

$$d\Gamma(\varepsilon) = 4\pi mV g_s \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon.$$

Тоді

$$dg = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi mV g_s \sqrt{2m\varepsilon}}{(2\pi\hbar)^3} d\varepsilon = \frac{g_s V m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.6.5)$$

Далі:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dg(\varepsilon) = \frac{g_s V m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Але

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha y} y^{\frac{1}{2}} dy = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

тому:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dg(\varepsilon) = \frac{g_s V m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \frac{kT}{2} \sqrt{\pi kT} = g_s V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Отже, враховуючи те, що ми вже отримали, а саме, що:

$$\begin{aligned} N &= e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dg(\varepsilon), \\ e^{-\frac{\mu}{kT}} &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dg(\varepsilon), \\ e^{-\frac{\mu}{k_B T}} &= \frac{g_s V}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

Таким чином, якщо

$$\frac{g_s V}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \gg 1,$$

що і є шуканим критерієм виродження, тоді

$$\bar{n}_{\alpha} = e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}},$$

тобто має місце розподіл Больцмана.

Коли ж



$$\frac{g_s V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}{N} \approx 1,$$

тоді розподіл Максвелла-Больцмана не виконується, а отже, мають місце істотні відмінності поведінці квантового газу від класичного (не виконуються термічні і калоричні рівняння тощо).

Така зміна властивостей внаслідок прояву квантових особливостей називають виродженням класичного газу. Виродження вважають істотним, якщо:

$$\frac{g_s V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}{N} \ll 1$$

В такому разі класичну статистику не можна застосовувати, бо цей стан глибоко вироджений. Причини виникнення такого стану речей можуть бути наступними:

1. Велика густина газу.
2. Мала маса частинки.
3. Низька температура.
4. Поєднання вказаних вище факторів.

Наприклад, якщо  $\frac{g_s V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}{N} \approx 1$ , тоді виродження починає проявлятися. Отже, можна оцінити температуру, яка відповідатиме такому стану.

$$\begin{aligned} \frac{g_s V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}{N} = 1 &\Rightarrow \left( \frac{g_s V}{N} \right)^{2/3} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} = 1; \\ T_B &= \frac{2\pi\hbar^2}{km} \left( \frac{N}{g_s V} \right)^{2/3}. \end{aligned} \quad (2.6.7)$$

Цю температура називають температурою виродження.

Обчислення вказують на те, що водень практично є невиродженим газом до температури конденсації 20–30 К. А електронний газ в металах зазнає виродження при температурах, нижчих за 20000–30000 К.

З'ясуємо фізичний зміст критерію виродження, якщо

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1,$$

тобто

$$\frac{g_s V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}{N} \gg 1,$$

тоді маємо, що

$$\bar{n}_\alpha \ll 1.$$

Це свідчить про те, що загальна кількість квантових станів, що сумісні з кожною частинкою, перевищує саму кількість частинок  $N$ . Отже, більшість станів не зайняті. Якщо більшість станів пусті або ж в них лише по одній частинці, тоді різниця в поведінці Фермі-газу і Бозе-газу зникає, а отже, вони ведуть себе як класичні об'єкти.

При високих температурах середні енергії частинок високі, а дискретність рівнів мало себе проявляє; коли ж маси частинок великі а густина мала ( $N$  – досить велика), тоді виникають умови, за яких квантові частинки починають поводити себе майже як класичні, тобто виродження зникає. При цьому квантовий розподіл фактично співпадає з розподілом Максвелла класичної статистичної фізики. Зауважимо, що якщо частинки перебуватимуть у різних квантових станах, тоді для врахування тотожності частинок достатньо врахувати у статистичній сумі для ідеального газу множник  $1/N!$

### **2.6.2 Електронний газ у металах**

1. Вільні електрони в металах як вироджений Фермі-газ. Аналіз розподілу Фермі-Дірака.
2. Оцінка енергії рівня Фермі у квазікласичному наближенні.
3. Характеристична температура.
4. Розподіл електронів за імпульсами, швидкостями та енергіями.
5. Внутрішня енергія і теплоємність виродженого електронного газу в металах.

#### **Вільні електрони в металах як вироджений Фермі-газ. Аналіз розподілу Фермі-Дірака**

Розглянемо *газ ферміонів* – газ вільних електронів в металі. В багатьох металах на кожний атом кристалу припадає в середньому один електрон. Тоді в  $1 \text{ см}^3$  їх порядку  $10^{22} - 10^{23}$ , тобто густина електронного газу дуже велика, на 3 – 4 порядки вища ніж для ідеального газу за нормальних умов.

Згідно квантової теорії металів електрони в металі можна наближено вважати вільними, тобто вони не взаємодіють між собою і перебувають в потенціальній ямі достатньо великих розмірів. Отже, газ електронів в металі майже ідеальний.

Енергетичний спектр електронів дискретний, але енергорівнів дуже багато, а зона провідності має ширину кілька еВ. Отже, віддаль між сусідніми рівнями має порядок  $10^{-22} \div 10^{-23}$  еВ, тобто спектр енергії квазінеперервний. На кожному рівні можуть розміщуватись два електрони з протилежно орієнтованими спінами, тобто кратність виродження за

спіновим квантовим числом  $g_s = 2$ . Дійсно,  $g_s = 2s + 1$ ,  $s = 1/2$ , тому  $g_s = 2$ .

Розглянемо поведінку системи електронів при абсолютному нулі температури  $T = 0$  К. За цієї умови всі вони перебувають на найнижчих рівнях (енергія системи електронів – мінімальна). Якщо електронів в металі  $N$ , тоді буде заповнено  $N/2$  станів, аж до максимально можливого рівня – рівня Фермі

$\epsilon_f$ . Отже, нижчі рівні за  $\epsilon_f$  зайняті, а вищі від нього – повністю вільні (рис. 2.7 (а)).

Електрони, що заповнюють стани, нижчі рівня Фермі практично не беруть участі в хаотичному тепловому русі, хоча вони й

рухаються з величезними швидкостями. Якщо  $T \neq 0$  К, тоді частина електронів займатимуть рівні, вищі за рівень Фермі, а нижче  $\epsilon_f$  утворюватимуться вакантні стани (не повністю заповнені, (рис. 2.7 (б)). Ці стани розташуються в інтервалі  $[\epsilon_f - kT/2; \epsilon_f + kT/2]$ . Зрозуміло, що зі зміною температури  $T$  змінюватиметься й функція розподілу Фермі-Дірка, згідно (2.6.4),

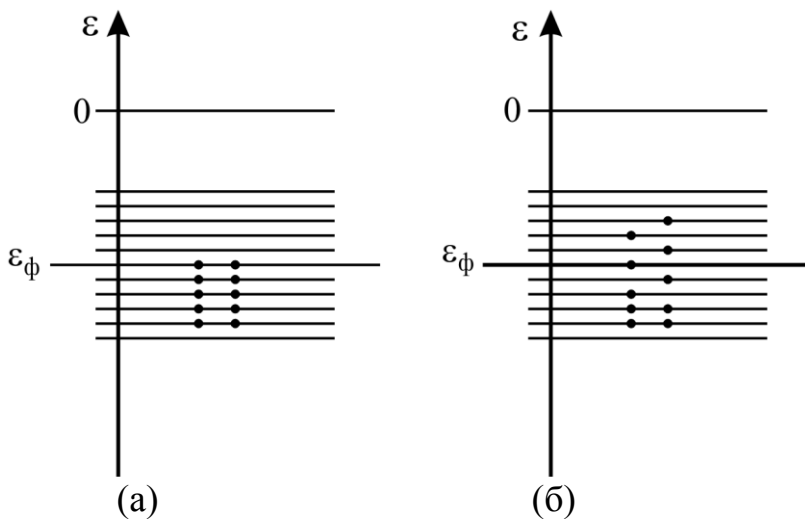


Рис. 2.7

$$\bar{n}_\alpha = f_\Phi = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}$$

Якщо температура електронного газу більша за температуру виродження  $T \geq T_B$ , тоді  $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$ , а  $\mu < 0$ . Коли ж температура знижуватиметься, тоді умова  $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$  буде змінюватись і  $e^{-\frac{\mu}{kT}} \leq 1$ . Це можливо, якщо  $\mu$  – зростатиме (за абсолютного величини зменшуватиметься) і можливо буде навіть додатньою  $\mu \equiv \mu_0$ , де  $\mu_0$  – максимальне значення енергії за умови, що  $T = 0$  К.

Якщо  $\varepsilon < \mu_0$ , тоді якщо  $T \rightarrow 0 \text{ К}$ ,  $\bar{n}_\alpha \cong 1$ . Коли ж  $\varepsilon > \mu_0$ , тоді якщо  $T \rightarrow 0 \text{ К}$ ,  $\bar{n}_\alpha \cong 0$ . Граничне значення енергії  $\mu_0 = \varepsilon_\phi$  – це і є *рівень Фермі*. Отже, крива розподілу  $\bar{n}_\alpha = f(\varepsilon)$  має вигляд, що зображений на рис. 2.8.

Такий розподіл обумовлений необхідністю виконання двох умов. По-перше, повна енергія повинна бути мінімальною і, по-друге, повинен виконуватись принцип Паулі. Тому електрони починають заповнювати квантові стани з самого найнижчого енергетичного рівня, послідовно заповнюючи всі сумісні з ними квантові стани, причому кожний з них заповнюється лише одним електроном. Після того як усі електрони вичерпані, заповнення припиняється. Останній електрон перебуватиме на енергетичному рівні з максимальною енергією. Цей рівень є рівнем Фермі, а енергія рівня – *енергія Фермі*. Але, слід зауважити, що таке наочне означення має зміст лише для вільних електронів в металі. В загальному випадку воно не є точним. Наприклад, в діелектрику енергія Фермі припадає приблизно на середину забороненої зони і зрозуміло, що там вільні електрони перебувати не можуть. Тому більш загальним означенням енергії Фермі буде та енергія, відповідно до якої розподіл Фермі-Дірака набуватиме значення  $1/2$ .

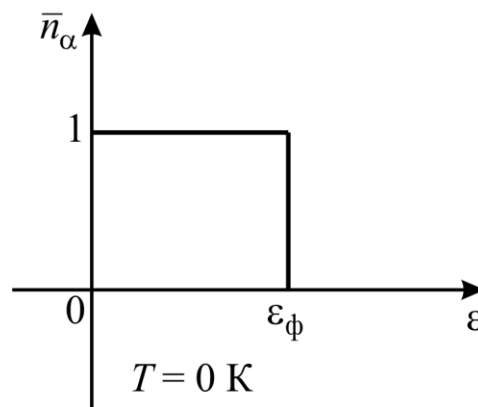


Рис. 2.8

Під час подальшого нагрівання газу  $T \neq 0$  змінити свій стан можуть лише електрони, що розміщені поблизу рівня Фермі. Це пов'язане з тим, що величина  $kT$  за кімнатних температурах рівна приблизно

$$kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 300 \text{ К} = \frac{1,38 \cdot 3 \cdot 10^{-21}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \text{ eV} = 0,026 \text{ eV}$$

і виродження ліквідується лише для невеликої частини електронів. Дійсно, оцінюючи *температуру виродження* за формулою (2.6.7), що ми одержували вже раніше

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2}{km} \left( \frac{N}{g_s V} \right)^{2/3},$$

матимемо, що  $T_B = 5 \cdot 10^4 \text{ К}$ . Отже, при кімнатних температурах  $T = 300 \text{ К}$  електронний газ залишається майже увесь виродженим. Розподіл Фермі-Дірака стає розмитим біля рівня Фермі (рис. 2.9).

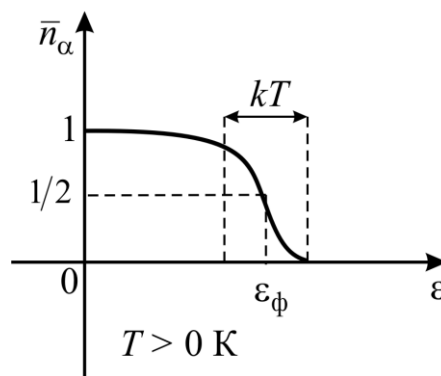


Рис. 2.9

Область розмивання енергії електронів поблизу рівня Фермі матиме порядок  $kT$ .

## 2. Оцінка енергії рівня Фермі у квазікласичному наближенні

Виконаємо оцінку енергії рівня Фермі. Для цього скористаємося тим, що у квазікласичному наближенні кількість квантових станів частинки  $dg(\varepsilon)$  в інтервалі енергій  $\varepsilon \in [\varepsilon_\alpha; \varepsilon_\alpha + d\varepsilon_\alpha]$  визначатиметься, згідно (2.6.5) як

$$dg = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Для нашого випадку  $g_s = 2$ . Крім того, якщо  $T \rightarrow 0$  К заповненими виявляються усі стани аж до рівня Фермі  $\varepsilon_\phi$ , а всі рівні над ним – не заповнені. Тому кількість вільних електронів у металі обрахуємо як

$$N = \int_0^{\varepsilon_\phi} dg(\varepsilon),$$

бо  $\int_0^{\varepsilon_\phi} dg(\varepsilon)$  – кількість заповнених станів, а всього їх –  $N$ . Тому, враховуючи (2.6.9), маємо:

$$N = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^{\varepsilon_\phi} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \frac{\varepsilon_\phi^{\frac{1}{2}+1}}{\frac{1}{2}+1} = \frac{\sqrt{2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon_\phi^{3/2}.$$

Або

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{3\pi^2}\right)^{2/3} \varepsilon_\phi,$$

Отже,

$$\varepsilon_\phi = \left(3\pi^2\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \left(3\pi^2\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

або

$$\varepsilon_\phi = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}. \quad (2.6.8)$$

Тобто у квазікласичному наближенні, якщо  $T \rightarrow 0$  К виявилось, що енергія рівня Фермі не залежить від температури. Обрахуємо її, наприклад, для срібла, у якого  $\rho = 10000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ , тоді концентрація електронів срібла, з урахуванням їх атомної ваги  $A$ , буде рівною

$$n = \rho \frac{N_A}{A} = 10000 \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{0,064} = 9,4 \cdot 10^{28},$$

підставивши  $n$  в формулу для  $\varepsilon_\phi$ , одержимо, що  $\varepsilon_\phi \approx 5$  еВ.

Порівнюючи отриманий результат з  $\frac{3}{2}kT$  при кімнатних температурах  $T = 300$  К, маємо що  $\varepsilon_\phi \gg \frac{3}{2}kT$ , тобто газ електронів – вироджений. Температуру виродження у цьому випадку можна оцінити з формули

$$\varepsilon_\phi = \frac{3}{2}kT_B \Rightarrow T_B = \frac{2\varepsilon_\phi}{3k} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ К.}$$

### 3. Характеристична температура

Ми одержали, що у квазікласичному наближенні, якщо  $T \rightarrow 0$  К енергія рівня Фермі не залежить від температури. Але у загальному випадку, виявляється, що це не так. Цю залежність можна отримати при більш детальному аналізі *розподілу Фермі-Дірака*, а саме

$$\mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) + \dots \right), \quad (2.6.9)$$

де  $\mu_0 = \varepsilon_\phi$ .

Залежність енергії Фермі від температури виявляється суттєвою, коли другий доданок в дужках правої частини (2.6.9) наближається до одиниці, тобто при температурі

$$T_\phi = \frac{\varepsilon_\phi}{k},$$

яку називають *характеристичною температурою* або температурою Фермі. З урахуванням, отриманої раніше, формули для енергії Фермі (2.6.8) характеристичну температуру можна подати у вигляді:

$$T_\phi = \frac{\hbar^2}{2mk} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (2.6.10)$$

Виконаємо оцінку порядку цієї температури, наприклад, для срібла. Оскільки значення енергії фермі для цього металу ми вже прорахували  $\varepsilon_\phi \approx 5$  еВ, тому  $T_\phi = \frac{\varepsilon_\phi}{k} = \frac{5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} \approx 5,7 \cdot 10^4$  К. Це значення набагато більше за температуру плавлення срібла (1233 К). Характеристичні температури решти металів також мають порядок  $10^4$ , а температури їх плавлення – порядок  $10^3$ . Тому для переважної більшості металів у

твердому стані спостерігається умова  $T \ll T_{\text{ф}}$  і в якості енергії Фермі можна обирати  $\mu = \mu_0 = \varepsilon_{\text{ф}}$ , а розподіл електронного газу в них дуже мало відрізняється від розподілу Фермі-Дірака у квазікласичному наближенні, якщо  $T \rightarrow 0$  К. Такий газ називають сильно виродженим фермі-газом. Температура Фермі є характерною температурою виродженого газу і тому її називають характеристичною.

#### 4. Розподіл електронів за імпульсами, швидкостями та енергіями

Ми з'ясували, що за низьких та кімнатних температур енергорівні електронного газу є виродженими, тоді кількість частинок в квантовому стані пропорційна кратності виродження (статистичній вазі системи) –  $g_{\alpha}$  та функції розподілу Фермі-Дірака (2.6.4), тобто

$$n(\varepsilon_{\alpha}) = g_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = \frac{g_{\alpha}}{e^{\frac{\varepsilon_{\alpha} - \mu}{kT}} + 1}.$$

Якщо врахувати також, що у цьому випадку енергорівні розміщені дуже густо, тоді можна припустити, що енергія – квазінеперервна величина, а  $dg(\varepsilon)$  – кількість квантових станів частинки в інтервалі енергій  $\varepsilon \in [\varepsilon_{\alpha}; \varepsilon_{\alpha} + d\varepsilon_{\alpha}]$ , тобто

$$dn(\varepsilon) = \frac{g_{\alpha}}{e^{\frac{\varepsilon_{\alpha} - \mu}{kT}} + 1} dg(\varepsilon). \quad (2.6.11)$$

Як ми вже отримували раніше, згідно (2.6.5), у квазікласичному наближенні

$$dg = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}.$$

Елементарний об'єм фазового простору однієї частинки  $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ , а коли просторові і імпульсні координати незалежні –  $\Gamma = V \int dp_x dp_y dp_z$ , кількість ступенів вільності, що припадає на кожний електрон  $f = 2$ , виродження обумовлено наявністю у електрона напівбілого спіну і дорівнює  $g_{\alpha} = g_s = 2s + 1 = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ . Якщо енергія електрона  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , то їй відповідає значення імпульсу  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ , причому, якщо  $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$ , тоді  $-p_0 < p < p_0$ .

Отже, в просторі імпульсів стан з енергією  $\varepsilon_0$  заповнює сферу радіуса  $p_0$ , тобто

$$\int_{\Gamma} dp_x dp_y dp_z = \frac{4}{3} \pi p_0^3,$$

отже,

$$\Gamma = \frac{4}{3} \pi p_0^3 V.$$

Таким чином:

$$d\Gamma(p) = 4\pi V p^2 dp.$$

Отже, шуканий розподіл електронів Фермі-газу за імпульсами, значення яких належать проміжку  $[p; p + dp]$ , має вигляд

$$dn(p) = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} dp. \quad (2.6.12)$$

У випадку виродження експоненціальний доданок у знаменнику можна прийняти рівним за нуль, тобто

$$dn(p) = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp. \quad (2.6.13)$$

Припускаючи, що  $p = mv$ , а  $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$  отримаємо розподіл електронів за швидкостями, значення яких належать проміжку  $[v; v + dv]$ :

$$dn(v) = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} \frac{v^2}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} dv. \quad (2.6.14)$$

У випадку виродження експоненціальний доданок у знаменнику також можна прийняти рівним за нуль, тобто

$$dn(v) = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} v^2 dv. \quad (2.6.15)$$

Розподіл електронів за швидкостями зображено на рис. 2.10. Якщо  $T = 0$  К відсутні електрони зі швидкостями, більші за ті, що відповідатимуть енергії Фермі.

Враховуючи, що  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , з розподілу електронів за імпульсами (2.6.12) отримуємо розподіл електронів за енергіями

$$dn(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon. \quad (2.6.16)$$

У випадку виродження експоненціальний доданок у знаменнику також прирівнюємо до нуля і маємо



$$dn(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.6.17)$$

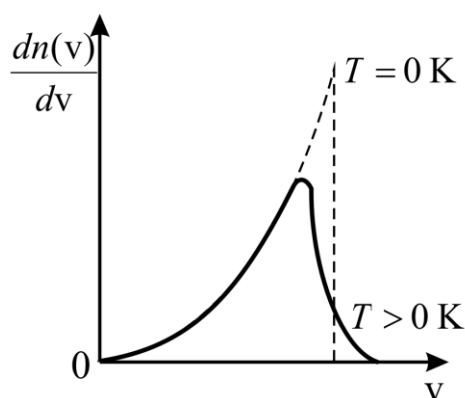


Рис. 2.10

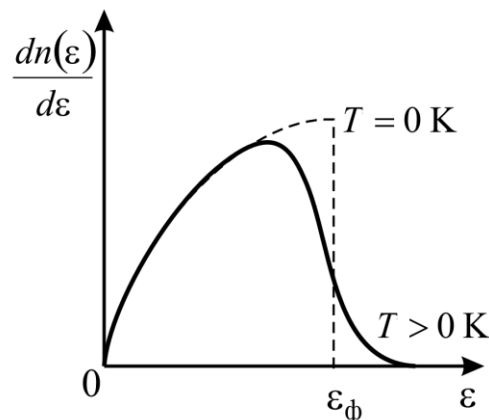


Рис.2.11

Розподіл електронів за енергіями зображено на рис. 2.11.

### 5. Внутрішня енергія і теплоємність виродженого електронного газу в металах

Внутрішню енергію електронного газу за умови, що  $T \neq 0$  можна відшукати за формулою:

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon \bar{n}_{\alpha} dg(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon. \quad (2.6.18)$$

Проінтегруємо інтеграл у формулі (2.6.18) один раз за частинами:

$$I = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon.$$

Нехай,

$$u = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}; \quad du = - \frac{1}{\left( e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1 \right)^2} \frac{1}{kT} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} d\varepsilon,$$

$$d\varepsilon = \varepsilon^{3/2} d\varepsilon; \quad v = \int \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} \varepsilon^{5/2},$$

тоді

$$I = \frac{2}{5} \frac{\varepsilon^{5/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \Big|_0^{\infty} + \frac{2}{5kT} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{5/2} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{\left( e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1 \right)^2} d\varepsilon = \frac{2}{5kT} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{5/2} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{\left( e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1 \right)^2} d\varepsilon,$$

Якщо врахувати той факт, що функція  $e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}$  спадає швидше, ніж  $\varepsilon^{5/2}$ , коли  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , тоді для подальшого аналізу розв'язку введемо заміну  $x = \frac{\varepsilon-\mu}{kT}$ , звідки  $\varepsilon = \mu + xkT$ , а  $d\varepsilon = kTdx$ , тоді матимемо:

$$I = \frac{2}{5kT} \int_{-\frac{1}{kT}}^{\infty} \frac{(\mu + xkT)^{5/2} e^x}{(e^x + 1)^2} kTdx = \frac{2}{5} \int_{-\frac{1}{kT}}^{\infty} \frac{(\mu + xkT)^{5/2} e^x}{(e^x + 1)^2} dx,$$

тоді внутрішня енергія газу розраховуватиметься як

$$U = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5} \int_{-\frac{1}{kT}}^{\infty} \frac{(\mu + xkT)^{5/2} e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{-\frac{1}{kT}}^{\infty} \frac{(\mu + xkT)^{5/2} e^x}{(e^x + 1)^2} dx.$$

Якщо врахувати, що  $\mu \approx \mu_0 = \varepsilon_\phi$  при низьких або кімнатних температурах, а виродження матиме місце лише за умови коли  $\varepsilon_\phi \gg kT$ , тоді, зрозуміло, що  $\frac{kT}{\mu_0} \ll 1$ , і функція  $f(x) = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}$  відміна від нуля лише в області  $|x| \leq 1$ . За цих обставин можна розкласти функцію  $(\mu + xkT)^{5/2}$  в ряд і обмежитись принаймні трьома його першими членами та одержати:

$$U = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_0^{5/2} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx + \frac{5kT}{2\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx + \frac{15}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx + \dots \right)$$

Проаналізуємо доданки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx = 0, \quad \text{бо } x f(x) \text{ - непарна, } \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx = \frac{\pi^2}{3}.$$

Тоді

$$U = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_0^{5/2} \left( 1 + 0 + \frac{15}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 \frac{\pi^2}{3} + \dots \right), \quad (2.6.19)$$

Отже, шуканий вираз для розрахунку внутрішньої енергії виродженого електронного газу в металах має вигляд:

$$U = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_0^{5/2} \left( 1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots \right). \quad (2.6.20)$$

Врахуємо, отриману нами раніше, формулу для енергії Фермі

$$\varepsilon_{\Phi} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}, \quad (2.6.21)$$

а також те, що  $\mu_0 = \varepsilon_{\Phi}$ , тоді

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_{\Phi}^{3/2}. \quad (2.6.22)$$

Отже:

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_{\Phi} \left( 1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left( \frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} \right)^2 + \dots \right). \quad (2.6.23)$$

Більш точний розрахунок дає майже таку ж формулу для внутрішньої енергії виродженого електронного газу:

$$U \cong \frac{3}{5} N \varepsilon_{\Phi} \left( 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} \right)^2 + \dots \right). \quad (2.6.24)$$

Характерною ознакою температурної залежності внутрішньої енергії електронного газу є те, що коли  $T \rightarrow 0$  К:

$$U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_{\Phi}, \quad (2.6.25)$$

це говорить про те, що  $C_V = \left( \frac{\partial U_0}{\partial T} \right)_V = 0$ , тобто теплоємність поступального руху квантових частинок Фермі дорівнює нулеві.

Обчислимо тепер теплоємність виродженого електронного газу в металі:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{5} N \varepsilon_{\Phi} \cdot \frac{5\pi^2}{12} \cdot \frac{2kT}{\varepsilon_{\Phi}^2} k = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k^2 T}{\varepsilon_{\Phi}}, \quad (2.6.26)$$

а молярна теплоємність, якщо врахувати, те що  $N = N_A$  і  $R = kN_A$ ,

$$C_{Vv} = \frac{\pi^2}{2} N_A \frac{k^2 T}{\varepsilon_{\Phi}} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} R. \quad (2.6.27)$$

Для кімнатних температур  $T \approx 300$  К,  $\frac{kT}{\varepsilon_{\Phi}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$ . Отже,

теплоємність електронного газу складає мізерну частку від загальної теплоємності  $3kN$ . Це обумовлено декількома причинами: При кімнатній температурі ( $T \leq 300$  К), більшість електронів перебувають на рівнях енергії  $\varepsilon < \varepsilon_{\Phi}$ . В тепловому русі беруть участь лише ті електрони, енергія яких близька до енергії Фермі. Інтенсивність теплового руху електронів

малу, а тому електрони з рівнів  $\varepsilon < (\varepsilon_\phi - kT)$  не можуть перейти на вільні рівні, і на найближчі перейти теж не можуть, бо вони зайняті. Тому брати участь в теплових процесах (одержувати і віддавати енергію) можуть лише ті електрони, енергія яких належить зоні  $\varepsilon_\phi \pm kT$ . Кількість частинок  $n'$  в об'ємі  $1 \text{ см}^3$  приблизно дорівнює  $n' \approx \frac{3Nk}{2V\varepsilon_\phi} T$ , доля цих електронів незначна, а тому їх вклад в теплоємність дуже незначний.

### 2.6.3 Вироджений Бозе-газ

1. Ідеальний Бозе-газ за наявності виродження та його термодинамічні властивості.
2. Ідеальний Бозе-газ при низьких температурах. Явище Бозе-конденсації.
3. Поняття про надплинність рідкого гелію.

#### 1. Ідеальний Бозе-газ за наявності виродження та його термодинамічні властивості.

Розглянемо, як відображаються характерні особливості поведінки Бозе-частинок на термодинамічні властивості Бозе-газу, а саме поведінку квантового ідеального Бозе-газу за наявності сильного виродження, яке завжди має місце при достатньо низьких температурах.

Розрахуємо внутрішню енергію і хімічний потенціал для квантового Бозе-газу. Як правило, за наявності виродження, рівні енергії можна вважати квазінеперервними. Тоді загальна кількість частинок, що утворюють досліджуваний Бозе-газ, розраховуватиметься як

$$N = \int dn(\varepsilon),$$

де

$$dn(\varepsilon) = \frac{dg(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}$$

– розподіл Бозе-Ейнштейна для частинок Бозе, відповідно до (2.6.4).

Тоді

$$N = \int_0^{\infty} \frac{dg(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1},$$

Внутрішню енергію Бозе-газу відшукаємо як середню за квантовим розподілом Бозе-Ейнштейна

$$U = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon dg(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}. \quad (2.6.28)$$

Як ми вже встановили раніше, у квазікласичному наближенні кількість квантових станів частинки  $dg(\varepsilon)$  в інтервалі енергій  $\varepsilon \in [\varepsilon_\alpha; \varepsilon_\alpha + d\varepsilon_\alpha]$  згідно (2.6.5) визначається за формулою

$$dg = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{g_s V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = aV \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (2.6.29)$$

де  $a = \frac{g_s m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}$ .

Отже:

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}; \quad U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}. \quad (1) \quad (2.6.30)$$

Очевидно, що  $\mu \leq 0$ , бо інакше підінтегральна функція мала б плюс коли  $\varepsilon = \mu$  і інтеграл був би розбіжним.

Коли б ми могли обчислити ці інтеграли, то тоді ми одержали  $\mu = \mu(V, T, N)$ , а також  $U = U(V, T, N)$ . Але розглядувані інтеграли не обчислюються аналітично, а тому ми не можемо одержати й інші термодинамічні функції, наприклад, вільну енергію газу  $F$  та термодинамічне рівняння стану Бозе-газу тощо. Цю трудність можна обійти, якщо використати властивості великого термодинамічного потенціалу  $Y$ , скориставшись тим, що

$$N = - \left( \frac{dY}{d\mu} \right)_{T, V}.$$

Отже,

$$Y = - \int_{-\infty}^{\mu} N(V, T, \mu) d\mu. \quad (2.6.31)$$

Нижня границя обрана у відповідності з тим, що якщо  $\mu = -\infty$ ,  $N = 0$  і  $U = 0$  (це видно з виразів (2.6.30)). Якщо в системі частинки відсутні, тоді у відповідності до відомого термодинамічного співвідношення  $Y = U - TS - \mu N$ ,  $Y = 0$ .

Підставимо у формулу (2.6.31) значення  $N$  з формули (2.6.30):

$$Y = -aV \int_{-\infty}^{\mu} d\mu \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}.$$

Змінимо порядок інтегрування за змінними  $\mu$  та  $\varepsilon$ :

$$Y = -aV \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}.$$

Враховуючи те, що

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} = -kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left( 1 - e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \right),$$

маємо:

$$\int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} = -kT \ln \left( 1 - e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \right).$$

Тоді

$$Y = aVkT \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln \left( 1 - e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \right) d\varepsilon.$$

Цей вираз можна значно спростити, якщо один раз проінтегрувати його за частинами:

$$Y = aVkT \left\{ \left[ \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln \left( 1 - e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \right) \right]_0^{\infty} - \frac{2}{3kT} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} d\varepsilon \right\}.$$

Перший доданок у фігурних дужках дорівнює нулю. Остаточний вираз для великого термодинамічного потенціалу матиме вигляд

$$Y = -\frac{2}{3} aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} d\varepsilon. \quad (2.6.32)$$

Як відомо з термодинаміки, основні характеристичні функції для системи із змінним числом частинок пов'язані зі своїми термодинамічними параметрами співвідношеннями:

$$Y = U - TS - \mu N, \quad \Phi = U - TS + pV - \mu N, \quad F = U - TS.$$

Тоді:

$$Y - F - \Phi = -pV.$$

Отже:

$$p = -\frac{Y}{V}; \quad p = \frac{2}{3} a \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} d\varepsilon.$$

Але згідно (2.6.30):

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} d\varepsilon,$$

отже,

$$p = \frac{2U}{3V}, \text{ або } pV = \frac{2}{3}U. \quad (2.6.33)$$

Це і є рівняння стану ідеального Бозе-газу – термічне рівняння стану квантового ідеального Бозе-газу. Це рівняння співпадає за виглядом з відповідним рівнянням класичного ідеального газу. Але, для класичного ідеального газу ми мали, що  $U = \frac{3}{2}RT$  і  $pV = RT$ . Такої простої залежності енергії від температури для квантового газу немає, бо  $U$  ми не обчислили.

Знаючи вигляд великого термодинамічного потенціалу, а також рівнянь Максвелла для розрахунку термічних параметрів системи, наприклад, ентропії, тиску і кількості частинок в системі, їх можна розрахувати ще й інакше. А саме

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

тоді, наприклад, для тиску отримаємо:

$$p = -\left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{\partial}{\partial V} \left( -\frac{2}{3} aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} d\varepsilon \right) = \frac{2}{3} a \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} d\varepsilon. \quad (2.6.34)$$

## 2. Ідеальний Бозе-газ при низьких температурах. Явище Бозе-конденсації. Поняття про надплинність та надпровідність

Проаналізуємо поведінку Бозе-газу, враховуючи зменшення його температури, припускаючи, що об'єм газу  $V$  і загальна кількість частинок  $N$  у ньому, залишатимуться сталими. Знаменник дробу у показнику експоненти зменшуватиметься. Оскільки інтеграл в цілому зберігає своє значення, чисельник дробу у показнику експоненти повинен також зменшуватись. Це означає збільшення хімічного потенціалу під час охолодження газу. При деякому значенні температури  $T = T_0$  хімічний потенціал досягає свого максимально можливого значення  $\mu = 0$ .

Виконаємо оцінку величини  $T_0$  якщо  $T = T_0$ . Згідно (2.6.30),

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}$$

Підставляючи  $x = \frac{\varepsilon}{kT_0}$ , отримаємо:

$$N = aV(kT_0)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}. \quad (2.6.35)$$

Як відомо, інтеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Якщо підставити чисельне значення інтегралу і сталої  $a$  з (2.6.29) у вираз (2.6.35), тоді отримаємо:

$$N = \frac{g_s m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} V (kT_0)^{3/2} \frac{\pi^2}{6},$$

тоді

$$T_0 = \frac{2\hbar^2}{km} \left( \frac{3}{g_s} \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (2.6.36)$$

Зауважимо, що для Бозе-газів, що складаються з атомів і молекул, температура виродження значно нижча температури конденсації.

Якщо  $T < T_0$  хімічний потенціал залишається рівним нулю, оскільки надалі збільшуватиметься він більше не може. Отже, початкова формула, згідно (2.6.30),

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}$$

в інтервалі температур  $T < T_0$ , виявляється невірною. Вона буде давати під час обчислення деяку кількість молекул  $N' < N$ . Для того, щоб розібратися, у чому тут справа, перепишімо розглядувану формулу у вигляді суми, а не інтегралу:

$$N' = \sum_{\varepsilon_\alpha} \bar{n}_\alpha g(\varepsilon_\alpha). \quad (2.6.37)$$

Кількість квантових станів однієї частини  $g(0) = 0$ . Таким чином, вклад квантового стану з енергією  $\varepsilon_\alpha = 0$  в розглядувану суму дорівнює нулю. Отже, перший доданок у сумі відсутній. Але між тим  $\bar{n}_\alpha \neq 0$ , хоча  $\varepsilon_\alpha = 0$ . Тому формули (2.6.30) і (2.6.37) фактично дають не повну кількість частинок, а ту їх кількість, що мають енергію  $\varepsilon > 0$ . Вона і позначена як  $N'$ .

До тих пір, доки всі  $\bar{n}_\alpha$  малі,  $N' \approx N$ . Це має місце тоді, коли виродження відсутнє або за умови слабого виродження. В цьому випадку для підрахунку кількості частинок  $N$  можна застосовувати



співвідношення (2.6.30). Але якщо  $T \leq T_0$  це вже не буде вірно. В такому інтервалі температур

$$N' = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = \frac{\pi^2}{6} aV (kT)^{3/2}. \quad (2.6.38)$$

Звідси випливає, що якщо  $T \rightarrow 0$  К всі частинки скупчуватимуться в квантовому стані з енергією  $\varepsilon = 0$ , оскільки  $N' \rightarrow 0$ .

Висновки, отримані нами під час аналізу формули (2.6.30) для газу, що складається з бозонів, підтверджуються безпосередньо під час вивчення розподілу Бозе. Якщо  $T \leq T_0$  цей розподіл має вигляд

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} - 1}. \quad (2.6.39)$$

Якщо  $T \rightarrow 0$  К, тоді й  $\bar{n}_\alpha \rightarrow 0$ , за умови, що  $\varepsilon_\alpha \neq 0$ . Але для квантового стану з енергією  $\varepsilon_\alpha = 0$  випливає, що  $\lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_\alpha \neq 0$ .

Під час більш детального аналізу необхідно враховувати існування найменшого енергетичного стану. Згідно квантово-механічним уявлень найменш допустиме значення енергії частинки не дорівнює нулю. Цю так звану «нульову енергію» у частинки відібрати не можна ніякими засобами. Вона не бере участі у хаотичному обміні енергіями між окремими молекулами. Її необхідно виключити з нашого розгляду, обираючи за початок відліку енергії найменший енергетичний стан. При такому виборі енергетичної шкали справедливою буде формула для розподілу Бозе-Ейнштейна, згідно (2.6.3),

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}.$$

Отже, частинки скупчуються при абсолютному нулі температури в основному, найменшому за енергією стані. Це явище називають конденсацією Бозе-Ейнштейна. Воно відіграє важливу роль під час пояснення надпровідності металів і надплинності гелію при низьких температурах. Перехід частинки з основного стану у перший збуджений стан потребує отримання певної визначеної кількості енергії. Якщо середнє значення теплової енергії частинок менша цього енергетичного інтервалу, енергетичної щільності, тоді частинки не можуть перейти з основного стану в інші і не беруть участі у загальному тепловому русі. Сконденсовані частинки практично не дають вкладу у тиск газу та в інші молекулярно-кінетичні явища (наприклад, внутрішню енергію, в'язкість, теплопровідність і ін.).

Отримаємо калоричне і термічне рівняння стану Бозе-газу, за наявності його конденсації. Енергію Бозе-газу у цьому випадку можна визначити за допомогою формули (2.6.30), але враховуючи кратність виродження  $g_s$  цього газу за спіновим квантовим числом:

$$U = g_s a V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} d\varepsilon. \quad (2.6.40)$$

Виконаємо заміну змінних у підінтегральному виразі (2.6.40), нехай

$$\frac{\varepsilon}{kT} = x, \varepsilon^{3/2} = (kT)^{3/2} x^{3/2}, d\varepsilon = (kT) dx,$$

тоді

$$U = g_s a V (kT)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}, \quad (2.6.41)$$

де  $a(k)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = A$  – це число.

Отже,

$$U = g_s V A T^{5/2}. \quad (2.6.42)$$

Це і є калоричне рівняння стану Бозе-газу, за наявності його конденсації.

Якщо врахувати, що для виродженого Бозе-газу при низьких температурах виконується співвідношення:

$$pV = \frac{2}{3} U,$$

як і для ідеального газу, тоді одержимо термічне рівняння стану Бозе-газу:

$$pV = \frac{2}{3} g_s V A T^{5/2} \text{ або } p = \frac{2}{3} g_s A T^{5/2}. \quad (2.6.43)$$

Отже, якщо  $T < T_0$ ,  $p \sim T$  і не залежить від об'єму  $V$  (як у випадку насиченої пари). А великий термодинамічний потенціал та ентропія газу, відповідно до того як ми вже обговорювали це у попередньому питанні, обрахуються як

$$Y = -pV = -\frac{2}{3} g_s V A T^{5/2}, S = -\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{5}{2} g_s V A T^{3/2}. \quad (2.6.44)$$

### 3. Поняття про надплинність рідкого гелію

*Квантова рідина* – це система сильно взаємодіючих частинок, що не має просторової періодичності, утворення якої можливо за досить низьких температур, коли істотними є квантові ефекти.

Прикладом такої квантової рідини є рідкий гелій  ${}^4_2\text{He}$  при низькій температурі. При атмосферному тиску  ${}^4_2\text{He}$  переходить до рідкого стану

при температурі 4,2 К. В інтервалі температур  $2,18 \text{ К} < T < 4,2 \text{ К}$  рідкий гелій має властивості звичайної рідини. В цій області температур гелій називають He I. При температурі  $T = 2,18 \text{ К}$  He I перетворюється в He II.

У 1938 р. П.Л.Капіца відкрив у He II явище надплинності. Виявилось, що за деяких значень швидкостей, що менші від деякого критичного значення  $v_k$ , He II протікає через тонкі капіляри (розміром  $10^{-5} \text{ см}$ ) або щілини без наявності тертя (в'язкість менша за  $\eta \approx 10^{-11}$  Пуаз).

Для He II виявлені наступні особливості:

– Вимірювання в'язкості методом крутильних коливань вказує на те, що в'язкість He II мало відрізняється від в'язкості He I.

– *Механокалоричний ефект*: коли рідина витікає з посудини крізь капіляр, то температура в посудині зростає, рідина в ній нагрівається. Коли ж рідина втікає крізь капіляр, то температура рідини в посудині знижується.

– Спостерігається обернений термомеханічний ефект: коли дві посудини з He II, що перебувають при різних температурах  $T_1 \neq T_2$ , з'єднати капіляром, то розпочнеться плин течії рідини з посудини нижчої температури до посудини вищої температури (про це свідчить так званий *фонтан-ефект*).

У 1941 р. Л.Д.Ландау показав, що властивість надплинності впливає з припущення про те, що спектр елементарних збуджень має функціональну залежність  $\varepsilon(p)$ , яку зображено на рис. 2.12. Цей так званий закон дисперсії був підтверджений шляхом вивчення розсіювання нейтронів рідким гелієм (Арсен, Хен Шоу, Ярнейль та ін.).

За малих імпульсів  $p$  частинок рідини енергія збудження залежатиме від величини  $p$  як  $\varepsilon = Up$ . За малих імпульсів ці збудження є фононами. Якщо розкласти функцію  $\varepsilon(p)$  в ряд поблизу точки мінімуму за малими відхиленнями  $p - p_0$ , то одержимо:

$$\varepsilon = \Delta + \frac{1}{2\mu}(p - p_0)^2, \quad (2.6.45)$$

де  $\Delta = \varepsilon(p_0)$ ,  $\frac{1}{\mu} = \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p^2} \right)_{p_0}$ . Такі збудження називають ротонами.

Розрахунок на основі законів збереження приводить до висновку: збудження рідини, а отже наявність в'язкості, можливе лише тоді, коли

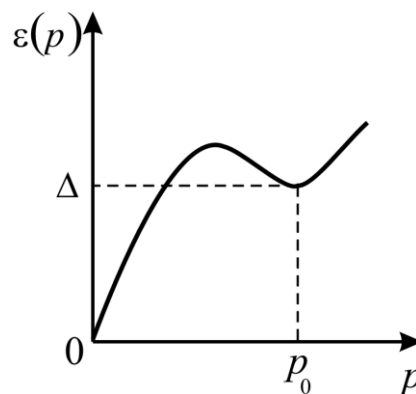


Рис. 2.12

швидкість тіла в рідині або швидкість рідини в капілярі перевищує певне значення  $v_k$ . Коли ж  $v_k > v$ , тоді  $\eta \approx 0$ .

Для пояснення властивостей He II Ландау запропонував так звану двох рідинну модель He II. Рідину можна коли її температура  $T < T_k$  розглядати як сукупність нормальної та надплинної компонент:

$$\rho = \rho_n + \rho_s.$$

Якщо  $T = 0 \text{ K}$ , тоді  $\rho_n = 0$ , якщо ж  $T = T_k$ , тоді  $\rho = \rho_n$ , а  $\rho_s = 0$ . Це, звичайно, не означає, що розглядувані компоненти можна просторово розшарувати між собою: ці дві компоненти рідини відповідають двом можливим у ній видам руху – нормальному та надплинному. Надплинна частина не переносить ентропії та не несе з собою тепла.

Двох рідинна модель дозволяє пояснити велику кількість експериментальних властивостей He II:

Механокалоричний ефект: через капіляр тече лише надплинна частина He II, яка не несе тепла і не забирає його з посудини. Але концентрація нормальної компоненти в посудині зростає, а тому й збільшується температура рідини в посудині.

Термомеханічний ефект пояснюється тим, що в посудині з високою температурою концентрація нормальної компоненти вища, ніж в іншій посудині. Тому при з'єднанні їх капіляром в них встановлюється рівновага за рахунок перетікання надплинної компоненти з посудини меншої температури в посудину більшої температури.

#### 2.6.4 Фотонний газ

1. Рівноважне випромінювання як фотонний газ.
2. Опис властивостей фотонного газу за допомогою статистики Бозе-Ейнштейна. Формула Планка. Закон Стефана-Больцмана. Закон зміщення Віна.
3. Термодинамічні функції і рівняння стану фотонного газу.

##### 1. Рівноважне випромінювання як фотонний газ

За сучасними уявленнями електромагнітне випромінювання є сукупністю своєрідних мікрочастинок – фотонів. Властивості фотонів суттєво відрізняються від властивостей мікрочастинок речовини, які ми до цих пір розглядали.

Всі фотони рухаються з швидкістю, рівної швидкості світла у вакуумі. Маса спокою фотона рівна нулю. Проте кожний квант – фотон – має певну енергію і імпульс, які зв'язані співвідношенням  $\varepsilon = pc$ , характерним для релятивістських об'єктів, що рухаються з світловою або близькою до світлової швидкістю.

Експериментальні й теоретичні дані показують, що при випромінюванні або поглинанні фотона момент імпульсу будь-кого атому системи змінюється на величину, кратну сталій Планка  $\hbar$ . Це означає, що фотони мають цілочисельний спіні, тобто є бозонами. Крім того, виявляється, що спіні фотонів може мати не три, а дві різні орієнтації: за напрямом імпульсу і протилежному напрямі. У такому випадку зрозуміло, що фотони різняться між собою за енергіями, імпульсами і проекціями спіну.

Фотони фактично не взаємодіють один з одним. Тому сукупність фотонів усередині деякого об'єму можна вважати ідеальним газом. Процес встановлення рівноваги в цій системі відбувається особливим шляхом – за рахунок взаємодії фотонів із стінками порожнини. Речовина стінок безперервно випромінює і поглинає кванти електромагнітного поля, так що загальна їх кількість в порожнині не зберігається. Рівновага відбувається тоді, коли стінки випромінюють (в середньому) стільки ж фотонів будь-якого сорту, скільки поглинають. При цьому усередині об'єму встановлюється певний розподіл частинок за енергіями.

Кількість квантових станів фотона, що відповідає інтервалу енергій  $[\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon]$ , можна визначити тими ж засобами, які були нами вже використані для звичайних частинок.

В стані рівноваги електромагнітне випромінювання в порожнині можна описати тими ж термодинамічними параметрами, що і звичайний газ: об'ємом, температурою, енергією, ентропією та іншими термодинамічними величинами. Випромінювання чинить тиск на стінки, оскільки фотони володіють імпульсом. Температура рівноважного фотонного газу співпадає з температурою стінок.

Кількість фотонів усередині порожнини весь час хаотично змінюється. Проте середнє значення числа частинок усередині об'єму в умовах рівноваги повинно бути незмінним. Теоретично його можна відшукати за допомогою методів термодинаміки. В змінних  $(T, V, N)$  характеристичною функцією для системи є великий термодинамічний потенціал  $Y$ . В стані рівноваги цей термодинамічний потенціал має мінімум. Тому при фіксованих  $T$  і  $V$  макроскопічна характеристика – кількість частинок (а статистична – їх середнє значення) – визначатиметься з умови екстремуму великого термодинамічного потенціалу  $Y$ :

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T, V} = 0.$$

Звідси випливає важливий висновок. Згідно означенню хімічного потенціалу

$$\mu = - \left( \frac{\partial Y}{\partial N} \right)_{T, V}.$$

Таким чином, хімічний потенціал фотонного газу в стані рівноваги рівний нулю. Для бозонів нуль є найбільш можливим значенням  $\mu$ . Це означає, що фотонний газ вироджений при будь-яких температурах.

## 2. Опис властивостей фотонного газу за допомогою статистики Бозе-Ейнштейна. Формула Планка. Закон Стефана-Больцмана. Закон зміщення Віна

Розподіл фотонів за квантовими станами, як частинок із цілим спіном, повинен описуватися формулою Бозе-Ейнштейна (2.6.3), з урахуванням того, що  $\mu = 0$ .

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\frac{\varepsilon_\alpha}{e^{kT}} - 1}.$$

Кількість частинок, що належить інтервалу енергій від  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ , дорівнює

$$dn(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3 \left( e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)}.$$

Всі ці частинки, разом узяті, володіють енергією  $dU$ :

$$dU = \varepsilon dn(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^3 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3 \left( e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)}.$$

Відомо, що фотону з енергією  $\varepsilon$  ставиться у відповідність деяке електромагнітне поле частотою  $\omega = \varepsilon/\hbar$ . При переході від корпускулярної моделі світла до хвильової внутрішню енергію фотонного газу  $dU$ , вважають відповідно, функціонально залежною від частоти  $dU(\omega)$ , що відповідає інтервалу частот  $d\omega$ . Очевидно, що

$$dU(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (2.6.46)$$

Введемо поняття *спектральної густини енергії випромінювання*  $\rho(\omega, T)$ , яка визначає енергію електромагнітного поля, що припадає на інтервал частот  $d\omega$  в одиниці об'єму порожнини:

$$dU(\omega) = V\rho(\omega, T)d\omega. \quad (2.6.47)$$

З порівняння формул (2.6.46) і (2.6.47) випливає:

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (2.6.48)$$

Це і є *формула Планка*. Вперше у фізиці, запропонувавши ідею про дискретні рівні енергії атомних систем і квантовий характер випромінювання і поглинання світла, Планк отримав цю формулу в 1900 р. Цей рік вважається початком створення квантової фізики як науки.

Формула для спектральної густини енергії допускає пряму експериментальну перевірку. Вона з високою точністю підтверджується на досліді, що в наш час розглядається як один з доказів справедливості основних ідей статистичної фізики і квантових уявлень про природу світла.

Характерною ознакою є те, що спектральна густина випромінювання згідно (2.6.48) залежить тільки від частоти і температури і не залежить від форми і матеріалу стінок порожнини. (Це можна довести безпосередньо з другого початку термодинаміки.) Інтегральна ж густина енергії залежить лише від температури:

$$\rho(T) = \int_0^{\infty} \rho(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Введемо нову змінну в підінтегральному виразі  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$  і тоді одержуємо, що:

$$\rho(T) = \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Інтеграл у виразі для інтегральної густини енергії є табличним і дорівнює

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Отже, як наслідок отримуємо відомий *закон Стефана-Больцмана*:

$$\rho(T) = \sigma T^4, \quad (2.6.49)$$

де  $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3}$ . Густина енергії рівноважного електромагнітного випромінювання дорівнює випромінювальній здатності (світності) абсолютно чорного тіла, помножена на абсолютну температуру у четвертій степені.

З формули Планка можна одержати також закон зміщення Віна, а саме за Планком (2.6.48):

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 \left( e^{\frac{\omega\hbar}{kT}} - 1 \right)},$$

тоді, перейшовши до довжин хвиль матимемо,

$$\rho(\omega)d\omega = -\rho(\lambda)d\lambda,$$

$$\rho(\lambda) = -\rho(\omega)\frac{d\omega}{d\lambda}.$$

Циклічна частота  $\omega$  з довжиною світлової хвилі  $\lambda$  пов'язані відомим співвідношенням:

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda},$$

тоді

$$\frac{d\omega}{d\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2}.$$

Отже,

$$\rho(\lambda, T) = \frac{\hbar \left( \frac{2\pi c}{\lambda} \right)^3}{\pi^2 c^3 \left( e^{\frac{2\pi c\hbar}{kT\lambda}} - 1 \right)} \frac{2\pi c}{\lambda^2} = \frac{16\pi^2 c\hbar}{\lambda^5 \left( e^{\frac{2\pi c\hbar}{kT\lambda}} - 1 \right)}. \quad (2.6.50)$$

Далі, використовуючи умову екстремуму функції  $\rho(\lambda, T)$ ,

$$\left( \frac{\partial \rho(\lambda, T)}{\partial \lambda} \right)_T = 0,$$

отримуємо закон зміщення Віна:

$$\lambda_{\max} T = b, \quad (2.6.51)$$

де  $b = \text{const}$ .

З формули Планка можна також одержати і інші закони: закон Релея-Джинса, закон Віна тощо

Досліджуючи експериментально випромінювання абсолютно чорного тіла, можна виконати перевірку формули Планка та інших співвідношень, що з неї випливають, наприклад, закон Стефана-Больцмана або закон зміщення Віна. З іншого боку, порівнюючи випромінювання якого-небудь природного або штучного джерела світла з випромінюванням абсолютно чорного тіла, отримаємо можливість виміряти його температуру за величиною світності, або ж за розподілом енергії в спектрі, а також за місцем розташування точки максимуму функції розподілу інтенсивності випромінювання в залежності від частоти світла тощо. Таким методом були виміряні температури зірок, зафіксоване реліктове електромагнітне



випромінювання – свідок ранньої стадії початку розширення нашої частини Всесвіту. Закони рівноважного електромагнітного випромінювання мають також своє застосування в техніці.

### 3. Термодинамічні функції і рівняння стану фотонного газу

Формули для термодинамічних функцій квантових ідеальних газів, не можуть бути безпосередньо застосованими до рівноважного електромагнітного випромінювання, оскільки для фотонів має місце інший зв'язок між енергією і імпульсом, ніж для звичайних частинок. Тому обчислимо термодинамічні характеристики випромінювання іншим способом.

Внутрішня енергія фотонного газу, згідно закону Стефана-Больцмана (2.6.49), дорівнює:

$$U = \rho(T)V = \sigma VT^4.$$

Далі, використовуючи рівняння Гіббса-Гельмгольца, відшукаємо вільну енергію фотонного газу:

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

Враховуючи те, що

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F}{T^2},$$

зведемо цю формулу до вигляду

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = -\frac{U}{T^2}.$$

Отримане рівняння легко розв'язати:

$$F = -T \int_0^T \frac{U}{T^2} dT + g(V)T. \quad (2.6.52)$$

З'ясуємо фізичний зміст інтегральної функції  $g(V)$ . Якщо  $T = 0 \text{ K}$ , тоді:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S = 0.$$

Тому довільна функція  $g(V) = 0$ . Обчислюючи інтеграл (2.6.52), одержуємо:

$$F = -\frac{1}{3} \sigma VT^4.$$

Далі, знаючи вигляд вільної енергії газу, а також рівнянь Максвелла для розрахунку термічних параметрів системи, наприклад, ентропії і тиску, їх можна визначити, а саме

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

отже,

$$\begin{aligned} S &= \frac{4}{3} \sigma VT^3; \\ p &= \frac{1}{3} \sigma T^4. \end{aligned} \quad (2.6.53)$$

Остання формула є *термічним рівнянням стану* для електромагнітного випромінювання (фотонного газу).

### 2.6.5 Квантова теорія теплоємності твердих тіл

1. Класична теорія теплоємності твердих тіл. Теплоємність при низьких температурах.
2. Модель Ейнштейна. Недоліки теорії Ейнштейна.
3. Нормальні моди. Фонони. Модель Дебая. Температура Дебая. Вивід формули для теплоємності, виходячи із уявлень про фонони.

#### 1. Класична теорія теплоємності твердих тіл. Теплоємність при низьких температурах

Важливою проблемою фізики, яку зуміла розв'язати лише квантова теорія була теплоємність твердого тіла, зокрема залежність теплоємності твердих тіл від температури.

З класичної точки зору кристалічну решітку можна розглядати як одну велику молекулу, що складається із  $N$  атомів. Така молекула має  $3N - 6$  ступенів вільності, на кожен із яких припадає середня енергія  $kT$ .

Тоді внутрішня енергія кристалічної решітки:

$$U \cong 3NkT,$$

а теплоємність твердого тіла

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk, \quad (2.6.54)$$

– це класичний *закон Дюлонга і Пті*.

Виявляється, що цей закон справедливий при досить високих температурах. Починаючи з деякої критичної температури  $T_k$  теплоємність  $C_V$  починає зменшуватись із зменшенням температури і при досить низьких температурах пропорційно кубу абсолютної температури. Отже, виявилось, що класичних уявлень замало, для того, щоб в деталях розібратись у суті проблеми.

## 2. Модель Ейнштейна. Недоліки теорії Ейнштейна

Першу напівквантову теорію, що пояснила залежність теплоємності твердого тіла від температури запропонував у 1907 р А.Ейнштейн. Він розглядав кристалічну решітку як сукупність  $3N$  незалежних квантових осциляторів, що мають однакову частоту.

Пам'ятаємо, що енергія квантового осцилятора:

$$\varepsilon = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6.55)$$

а рівні енергії невироджені.

Виберемо за підсистему один квантовий осцилятор і застосуємо для дослідження його поведінки квантовий канонічний розподіл Гіббса. Оскільки найменшому значенню енергії формули (2.6.55) відповідає енергія нульових коливань  $\varepsilon_0 = \hbar\omega/2$ , яку неможливо відібрати у осцилятора жодним відомим способом, тому вона не бере участі у створенні теплоємності, тобто розглядатимемо лише  $\varepsilon = \hbar\omega n$ . Оскільки рівні енергії невироджені, тому кількість мікростанів за допомогою яких реалізується даний макростан  $\Omega(\varepsilon) = 1$ . Тоді статистична сума:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta}{T}n} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}},$$

де  $\theta = \frac{\hbar\omega}{k}$  – деяка характеристична температура.

Середня енергія

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{k\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}. \quad (2.6.56)$$

Внутрішня енергія  $3N$  незалежних квантових осциляторів, що мають однакову частоту, визначатиметься як

$$U = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nk\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}.$$

Тоді теплоємність у розглядуваному наближенні Ейнштейна

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}. \quad (2.6.57)$$

Проаналізуємо отриману залежність у випадках високих та низьких температур.

1) при високих температурах:

$$T \gg \theta \Rightarrow e^{\frac{\theta}{T}} \approx 1 + \frac{\theta}{T} \Rightarrow C_V \approx 3Nk \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\theta}{T}}{\left( 1 + \frac{\theta}{T} - 1 \right)^2} \approx 3Nk$$

– отримуємо класичний закон Дюлонга і Пті.

2) при низьких температурах:

$$T \ll \theta \Rightarrow e^{\frac{\theta}{T}} \gg 1 \Rightarrow C_V \approx 3Nk \left( \frac{\theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}$$

– отримуємо експоненціальне спадання теплоємності із зменшенням температури (рис. 2.13).

Бачимо, що теорія Ейнштейна якісно збігається з експериментальними результатами, підтверджуючи справедливість закон Дюлонга і Пті при досить високих температурах і зменшення  $C_V$  із зменшенням  $T$  при низьких температурах. Водночас в кількісному плані є розбіжності: замість закону

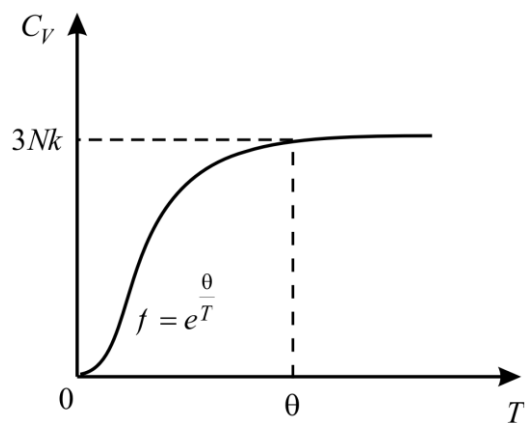


Рис.2.13

$C_V \sim T^3$  теорія дає експоненціальне спадання теплоємності із зменшенням температури, а отже, неточне.

### 3. Нормальні моди. Фонони. Модель Дебая. Температура Дебая. Вивід формули для теплоємності, виходячи із уявлень про фонони

Фізично необґрунтоване припущення Ейнштейна про наявність однієї частоти коливань у всіх атомів твердого тіла і невідповідність в характері поведінки теплоємності поблизу абсолютного нуля призвели до розробки нової теорії теплоємності твердих тіл – *теорії Дебая* (1912 р.)

За Дебаєм, різні атоми твердого тіла коливаються в ньому з різними частотами. Загальна кількість атомів у тілі дуже велика, а тому спектр власних частот усіх атомів в цілому можна вважати практично неперервним. Завдяки накладання коливань, в твердому тілі встановлюватиметься система стоячих хвиль.

У твердому тілі можуть розповсюджуватися три типи хвиль: поперечні (двох незалежних поляризацій) і повздовжня.

Для простоти (це необов'язково, бо на ділі це не так), припустимо, що швидкості розповсюдження всіх трьох типів хвиль будуть однаковими.

Слід врахувати, що частота коливань в твердому тілі не може бути необмежено великою. Хвилі дуже високих частот, якщо довжина хвилі менша за міжатомні відстані, не зможуть розповсюджуватися. Тому при інтеграції за частотами Дебай обмежився деякою граничною частотою  $\omega_{\max}$ .

Кількість стоячих пружних хвиль (квантових станів) у твердому тілі, об'єм якого  $V$  та максимальною енергією  $\varepsilon_{\max} = \hbar\omega_{\max}$  визначають із співвідношення:

$$\xi_{\varepsilon_{\max},V} = \frac{\Gamma_{\varepsilon_{\max},V}}{\Gamma_0} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int dV d\vec{p} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{p_{\max}} p^2 \sin\theta dP d\theta d\varphi = \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_{\max}^3}{3}$$

Враховуючи, що  $p_{\max} = \hbar k_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{v}$ , отримуємо:

$$\xi_{\omega_{\max},V} = \frac{V\omega_{\max}^3}{6\pi^2 v^3}. \quad (2.6.58)$$

Тоді кількість квантових станів в одиничному інтервалі частот (спектральна густина квантових станів) дорівнюватиме:

$$D(\omega) = \frac{\partial \xi_{\omega,V}}{\partial \omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}. \quad (2.6.59)$$

Необхідність введення максимальної частоти впливає також із припущення, що в твердому тілі можуть відбуватись лише  $3N$  незалежних коливань, тобто

$$\xi_{\omega_{\max},V} = \frac{V\omega_{\max}^3}{6\pi^2 v^3} = 3N,$$

звідки

$$\omega_{\max} = v \left( 18\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (2.6.60)$$

Енергія системи стоячих хвиль у твердому тілі визначає його внутрішню теплову енергію за формулою:

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \bar{\varepsilon}(\omega) D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1} d\omega. \quad (2.6.61)$$

Середню енергію стоячої хвилі в одиниці об'єму ми замінили середньою енергією квантового осцилятора (2.6.56), спектральну густина квантових станів відшукали – формула (2.6.59). Щоб скористатись цими формулами Для перепишемо (2.6.61) інакше:

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) \hbar \omega \frac{1}{e^{kT} - 1} d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) \hbar \omega f(\omega) d\omega, \quad (2.6.62)$$

де  $f(\omega) = \frac{1}{e^{kT} - 1}$  – функція, що описує заселеність частиками-бозонами квантових рівнів у статистиці Бозе-Ейнштейна.

Таким чином, енергія системи стоячих хвиль в твердому тілі дорівнює енергії сукупності квантів акустичного поля – фононів. Енергія фонона  $\varepsilon_\phi = \hbar\omega$ , спектральна густина квантових рівнів  $D(\omega)$ , а їх заселеність  $f(\omega)$ . Фонони – це квазічастинки: вони мають енергію й імпульс, але на відміну від справжніх частинок існують тільки в межах кристалу.

Відшукаємо енергію акустичного поля. Для цього виконаємо заміну у формулі (2.6.61), враховуючи (2.6.56), (2.6.59) і (2.6.60):

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} \Rightarrow dx = \frac{\hbar d\omega}{kT}; \theta_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k},$$

де  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}$  – характеристична температура Дебая. Тоді енергія акустичного поля дорівнюватиме

$$U = 3NkT3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 3NkTD \left( \frac{\theta_D}{T} \right), \quad (2.6.63)$$

де  $D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$  – функція Дебая.

Проаналізуємо отриману залежність у випадках високих та низьких температур.

1) при високих температурах:

$$T \gg \theta_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k} \Rightarrow x = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1,$$

тоді функція Дебая:

$$D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \approx 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3}{1+x-1} dx = 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^3 = 1, \quad (2.6.64)$$

звідки, підставляючи (2.6.64) у (2.6.63), маємо

$$U = 3NkT \Rightarrow C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk,$$

тобто отримали класичний закон Дюлонга і Пті.

2) при низьких температурах:

$$T \ll \theta_D \Rightarrow \frac{\theta_D}{T} \rightarrow \infty,$$

тобто можна замінити верхню межу інтегрування у функції Дебая:

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{\pi^4}{15},$$

звідки

$$U = 3NkT \cdot 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{\pi^4}{15} = \frac{3\pi^4 Nk}{5\theta_D^3} T^4.$$

Тоді теплоємність

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5\theta_D^3} T^3 \sim T^3. \quad (2.6.65)$$

Таким чином, теорія Дебая повністю збігається з експериментальними даними. Відхилення від класичної теорії Дюлонга і Пті спостерігається уже при кімнатних температурах. Для прикладу наведемо значення температур Дебая для деяких твердих тіл: свинець – 88 К, мідь – 315 К, залізо – 453 К.

*Запитання для самоконтролю:*

1. Які властивості мікрочастинок враховуються у квантовій статистиці?
2. За якою ознакою квантові частинки поділяють на ферміони і бозони?
3. Поясніть принцип тотожності квантових частинок.
4. Сформулюйте принцип Паулі.
5. Запишіть розподіл Гіббса для квантового ідеального газу тотожних частинок моделі Максвелла-Больцмана. Назвіть величини.
6. Що визначає розподіл Фермі-Дірака? Запишіть його. Назвіть величини.
7. Що визначає розподіл Бозе-Ейнштейна? Запишіть його. Назвіть величини.
8. Запишіть квантовий аналог класичного розподілу Максвелла-Больцмана. Назвіть величини.
9. За яких умов виконується розподіл Больцмана для квантових систем?
10. Який газ називають невиродженим? За яких умов газ буде невиродженим?
11. Що називають температурою виродження. Від чого вона залежить?
12. Який порядок має віддаль між сусідніми рівнями електронів в металі?
13. Що таке рівень Фермі (енергія Фермі)?
14. Чи можна вважати електронний газ в металі майже виродженим при кімнатних температурах?
15. Як залежить енергія рівня Фермі від температури у квазікласичному наближенні?
16. Який порядок мають характеристичні температури для металів?
17. За якою формулою можна відшукати внутрішню енергію електронного газу за умови, що  $T \neq 0$ ?
18. Чому теплоємність електронного газу складає невеличку частку кількох процентів від загальної теплоємності металу?

19. Як відображаються характерні особливості поведінки Бозе-частинок на його термодинамічні властивості?
20. За якою формулою ) визначається кількість квантових станів бозе-частинки в певному інтервалі енергій у квазікласичному наближенні?
21. Як співвідноситься рівняння стану квантового ідеального Бозе-газу з відповідним рівнянням класичного ідеального газу?
22. Поясніть явище Бозе-конденсації.
23. Як співвідносяться для Бозе-газів температура виродження та температура конденсації?
24. Запишіть калоричне рівняння стану Бозе-газу, за наявності його конденсації.
25. Поясніть явище надплинності.
26. Що таке механокалоричний та термомеханічний ефекти?
27. Що таке фотонний газ?
28. Який спін мають фотони?
29. Чому дорівнює хімічний потенціал фотонного газу в стані рівноваги? Як це пояснити?
30. Запишіть формула Планка. Що вона описує?
31. Отримайте закон Стефана-Больцмана, а також закон зміщення Віна із формули Планка.
32. Запишіть та прокоментуйте термічне рівняння стану для електромагнітного випромінювання.
33. При яких умовах справедливий класичний закон Дюлонга і Пті?
34. Чому дорівнює теплоємність твердого тіла у наближенні Ейнштейна?
35. Що не враховує модель Ейнштейна?
36. Як визначити кількість стоячих пружних хвиль (квантових станів) у твердому тілі?
37. Поясніть необхідність введення максимальної частоти коливань у твердому тілі.
38. Як знайти енергію акустичного поля?
39. Що таке фонон?
40. Запишіть формулу та поясніть фізичний зміст характеристичної температури Дебая.
41. Чи збігається теорія Дебая повністю з експериментальними даними?

## **2.7 Теорія флуктуацій**

### **2.7.1 Основи теорії флуктуацій**

1. Поняття флуктуації.
2. Розрахунок флуктуацій за допомогою канонічного розподілу Гіббса.
3. Флуктуації основних термодинамічних величин.
4. Флуктуації густини в газах.
5. Флуктуації випромінювання, розсіювання світла в атмосфері та голубий колір неба.



## 1. Поняття флуктуації

Статистична фізика приводить до висновку, що в системі обов'язково відбуваються самовільні відхилення від рівноважного стану. Тому тиск, густина, концентрація та інші фізичні величини хаотично коливаються навколо їх середніх (рівноважних) значень. Підкреслимо, миттєве значення фізичної величини виміряти дуже складно і дуже часто взагалі неможливо, а середні значення вимірюються і відповідають макропараметрам досліджуваної системи.

Неупорядковані спонтанні відхилення будь-якого термодинамічного параметру від його рівноважного (середнього) значення, обумовлені безладністю внутрішнього руху в системі називають *флуктуаціями* цієї фізичної величини.

Наявність флуктуацій – це наслідок атомної будови тіл і хаотичності теплового руху частинок, а ці уявлення є основою статистичної фізики, (*fluctuatio* (лат.) – коливання.)

Звичай вони малі і тому у макроскопічному аспекті непомітні. Але існують явища, які пояснюються виключно флуктуаціями тих або інших параметрів. Прикладами таких фізичних явищ є молекулярне розсіювання світла та броунівський рух. Дуже важливою рисою флуктуацій є те, що вони встановлюють природну межу точності вимірювань фізичних величин. Теоретичні дослідження флуктуаційних явищ у роботах Ейнштейна, Смолуховського та інших фізиків та дослідна перевірка отриманих результатів на початку ХХ століття були важливим етапом в історії фізики. Саме тоді вперше були отримані прямі докази існування атомів та правильності постулатів статистичної теорії.

Для кількісної характеристики флуктуацій використовують переважно *середньоквадратичне відхилення* від середнього значення

$$\delta_F = \sqrt{(F - \bar{F})^2},$$

або, якщо врахувати, що

$$\overline{(F - \bar{F})^2} = \overline{F^2 - 2F\bar{F} + \bar{F}^2} = \overline{F^2} - 2\bar{F}\bar{F} + \bar{F}^2 = \overline{F^2} - \bar{F}^2,$$

отримаємо

$$\delta_F = \sqrt{\overline{F^2} - \bar{F}^2}. \quad (2.7.1)$$

Також інколи використовують поняття *відносної флуктуації* фізичної величини  $F$ , а саме

$$\eta_F = \frac{\delta_F}{\bar{F}}, \quad (2.7.2)$$

що інколи вимірюється у відсотках. Для відшукування  $\delta_F$  та  $\eta_F$  необхідно знати закон розподілу імовірностей для мікростанів системи, оскільки кожному мікростану відповідає певне значення величини  $F$ .

Іноді початок відхилю величин  $F$  можна обрати так, що  $\bar{F} = 0$ , тоді

$$\delta_F = \sqrt{F^2}, \text{ а } \eta_F = \sqrt{\frac{F^2}{\bar{F}^2}}.$$

## 2. Розрахунок флуктуацій за допомогою канонічного розподілу Гіббса

Системи, що перебувають у рівновазі з термостатом, підкоряються канонічному розподілу Гіббса. Температура, кількість частинок та зовнішні параметри таких систем вважають фіксованими, енергія та деякі інші характеристики, які ми зможемо подати як функції енергії (або функції Гамільтона), зазнають флуктуацій біля своїх рівноважних значень. В якості прикладу обрахуємо флуктуацію енергії  $E(q, p)$  – функцію узагальнених координат і імпульсів частинок системи у фазовому просторі об'єму  $\Gamma$ . Згідно формул (2.7.1) і (2.7.2) розрахунок флуктуацій потребує відшукування середніх за розподілом Гіббса.

Використаємо класичний канонічний розподіл Гіббса

$$dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} d\Gamma,$$

де  $I$  – статистичний інтеграл, що дорівнює:

$$I = \int_0^{\infty} e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} d\Gamma.$$

Для обрахунку  $\delta_E$  необхідно знати  $\bar{E}$  та  $\overline{E^2}$ . Ці величини визначаються як середні за канонічним розподілом, а саме:

$$\bar{E} = \frac{1}{I} \int_0^{\infty} E(q, p) e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} d\Gamma; \quad \overline{E^2} = \frac{1}{I} \int_0^{\infty} E^2(q, p) e^{-\frac{E(q, p)}{kT}} d\Gamma.$$

Зауважимо, що

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} &= -\frac{1}{I^2} \frac{\partial I}{\partial T} \int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma + \frac{1}{I} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \\ &= -\frac{1}{I} \frac{\partial I}{\partial T} \frac{1}{I} \int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma + \frac{1}{I} \int_0^{\infty} E \left( -\frac{E}{k} \right) \left( -\frac{1}{T^2} \right) e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \\ &= -\frac{1}{I} \frac{\partial I}{\partial T} \bar{E} + \frac{1}{kT^2} \frac{1}{I} \int_0^{\infty} E^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = -\frac{1}{I} \frac{\partial I}{\partial T} \bar{E} + \frac{\overline{E^2}}{kT^2}. \end{aligned}$$

Але нам вже відомо, що

$$U = \bar{E} = kT^2 \frac{1}{I} \frac{\partial I}{\partial T} \Rightarrow \frac{1}{I} \frac{\partial I}{\partial T} = \frac{\bar{E}}{kT^2}.$$

Отже,

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = -\frac{\bar{E}}{kT^2} \bar{E} + \frac{\overline{E^2}}{kT^2} = -\frac{\bar{E}^2}{kT^2} + \frac{\overline{E^2}}{kT^2} = \frac{1}{kT^2} (\overline{E^2} - \bar{E}^2) = \frac{\delta_E^2}{kT^2}.$$

Таким чином, виявляється, що

$$\delta_E = \sqrt{kT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}} = \sqrt{kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}}. \quad (2.7.3)$$

Використовуючи відоме співвідношення для теплоємності,

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

отримуємо формулу

$$\delta_E = \sqrt{kT^2 C_V}.$$

У випадку одноатомного ідеального газу

$$C_V = \frac{3}{2} kN,$$

отже,

$$\delta_E = kT \sqrt{\frac{3}{2} N}. \quad (2.7.4)$$

А відносна флуктуація, згідно (2.7.2).

$$\eta_E = \frac{\delta_E}{U} = \frac{kT \sqrt{\frac{3}{2} N}}{\frac{3}{2} kNT} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (2.7.5)$$

Оскільки за звичай кількість частинок в термодинамічній системі досить велика, флуктуації енергії дуже малі.

Обрахунок флуктуацій енергії виявився відносно простою задачею тому, що енергія в якості змінної входить безпосередньо у розподіл Гіббса. Для обрахунку флуктуацій інших величин зручніше використовувати інші форми канонічного розподілу.

Наприклад, для відшукування флуктуації кількості частинок застосуємо великий канонічний розподіл Гіббса:

$$W(\varepsilon, n) = \frac{1}{\Phi} e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n),$$

де  $\Phi = \sum_{\varepsilon} \sum_{\mu} e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n)$  – велика статистична сума.

Враховуючи співвідношення між великою статистичною сумою та середнім значенням концентрації частинок у системі, що ми вже отримували у термодинаміці,

$$(2.7.6)$$

$$\bar{n} = \frac{kT}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu},$$

а також співвідношення для розрахунку середніх значень фізичних величин як середніх за великим канонічним розподілом, а саме

$$\bar{n} = \frac{1}{\Phi} \sum_{\varepsilon} \sum_{\mu} n e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n) \text{ і } \overline{n^2} = \frac{1}{\Phi} \sum_{\varepsilon} \sum_{\mu} n^2 e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n).$$

Продиференціюємо (2.7.6) за змінною  $\mu$ :

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{1}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right) = kT \left( -\frac{1}{\Phi^2} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu^2} \right) = kT \left( \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu^2} - \left( \frac{1}{\Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)^2 \right),$$

враховуючи те, що

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \sum_{\varepsilon} \sum_{\mu} \frac{n}{kT} e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n), \text{ а } \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mu^2} = \sum_{\varepsilon} \sum_{\mu} \left( \frac{n}{kT} \right)^2 e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n)$$

отримаємо, що

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} &= kT \left( \frac{1}{\Phi} \sum_{\varepsilon} \sum_{\mu} \left( \frac{n}{kT} \right)^2 e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n) - \left( \frac{1}{\Phi} \sum_{\varepsilon} \sum_{\mu} \frac{n}{kT} e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}} \Omega(\varepsilon, n) \right)^2 \right) = kT \left( \frac{\overline{n^2}}{(kT)^2} - \frac{\bar{n}^2}{(kT)^2} \right) = \\ &= \frac{1}{kT} (\overline{n^2} - \bar{n}^2), \end{aligned}$$

Таким чином,

$$\delta_n = \sqrt{kT \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}}. \quad (2.7.7)$$

Таким чином ми отримали формулу для розрахунку флуктуацій кількості частинок.

Застосуємо отриману формулу до ідеального газу, хімічний потенціал якого ми вже обчислювали, згідно формули (2.6.6)

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{g_s V}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2},$$

де  $N/V = \bar{n}$ , маємо

$$\bar{n} = g_s \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

Тоді

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = g_s \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \frac{1}{kT} = \frac{\bar{n}}{kT}.$$

Підставимо отриманий результат у формулу (2.7.7):

$$\delta_n = \sqrt{kT \frac{\bar{n}}{kT}} = \sqrt{\bar{n}}.$$

Або

$$\delta_N = \sqrt{N}; \quad \eta_N = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

У багатьох задачах обрахунок флуктуацій за допомогою канонічного розподілу виявляється занадто складним. Тому Ейнштейн запропонував виразити флуктуації даної фізичної величини через такі її параметри, які можна виміряти

Відшукаємо імовірність малого відхилення від рівноваги, що відбувається в системі, яка перебуває в контакті з термостатом ( $T = \text{const}$ ).

*Флуктуація* – це перехід системи з більш ймовірного (рівноважного) до менш ймовірного (нерівноважного) стану, тобто зі стану з більшою ентропією до стану з меншою ентропією.

Ейнштейн запропонував використати формулу Больцмана

$$S = k \ln W_T$$

для обчислення ймовірності стану системи за умови зміни її ентропії, що призведе до зміни реального фізичного параметру  $F$ , який можна виміряти:

$$\ln W_T = \frac{S}{k}; \quad W_T = e^{\frac{S}{k}},$$

$$dW_T(F) = \text{const} e^{\frac{\Delta S}{k}} dF; \quad \Delta S = S(F) - S(F_0), \quad (2.7.8)$$

де  $F_0$  – значення  $F$  в рівноважному стані.

В свою чергу зміну ентропії можна оцінити через роботу, яку необхідно виконати над системою, щоб викликати таку ж зміну стану, що відбулась внаслідок флуктуації.

Для того, щоб зрозуміти як це робиться, розглянемо рисунок 2.14. В рівноважних системах з фіксованими зовнішніми параметрами ентропія і внутрішня енергія є функціями лише температури. Енергія – завжди однозначна функція стану. Це дозволяє побудувати залежність ентропії від енергії системи (крива  $S(U)$  на рис. 2.14).

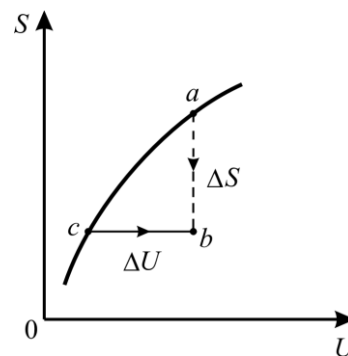


Рис. 2.14

Припустимо, що система перебувала спочатку у рівноважному стані  $a$ , а потім внаслідок флуктуації перейшла до стану  $b$ , що відрізняється від  $a$  значенням деякого параметру  $F$ . Перехід  $ab$  нерівноважний, на малюнку він зображений пунктиром. Флуктуації відповідає зменшення ентропії на  $\Delta S$ . Енергія системи залишилась тою ж самою, оскільки флуктуації

відбуваються самовільно, без зовнішнього впливу. Тепер розглянемо систему у рівноважному стані  $c$ , що близький до  $a$ . Цей стан обирають з умови  $S_c = S_b$ . Потім, шляхом накладання на систему зовнішніх полів приведемо її за допомогою рівноважного адіабатичного процесу до такого її стану, в якому параметр  $F$  набуватиме того ж значення, що й в стані  $b$ . Цей перехід зображено відрізком прямої  $cb$ . Якщо раптово вимкнути зовнішнє поле, тоді система, що перебувала до цього часу у рівноважному стані, тепер перебуватиме у нерівноважному стані  $b$ , тому ж самому, що й внаслідок флуктуації.

За малих відхилень від рівноваги зміни всіх величин будуть незначними. Тому з достатньою точністю можна вважати, що

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_a \Delta U,$$

де  $\Delta U$  – зміна енергії системи внаслідок впливу зовнішніх полів. Згідно термодинаміки під час адіабатичного процесу  $\Delta U = -\delta A$ . Нехай  $\delta A$  – елементарна робота системи під час рівноважного переходу  $cb$ . Враховуючи, що  $\partial S/\partial U = 1/T$ , для оцінки імовірності флуктуації отримаємо:

$$dW_T(F) = \text{const} e^{\frac{\delta A}{kT}} dF. \quad (2.7.9)$$

Якщо в цій формулі врахувати роботу зовнішніх сил над системою, тоді у показнику експоненти зміниться знак.

Відшукаємо імовірність малого відхилення від рівноважного стану, що відбувається у системі, яка перебуває у контакті з термостатом. Нехай це буде деяка підсистема, занурена у середовище, з яким вона взаємодіє. Це може бути невелика маса речовини, відокремлена від загальної маси. Формально припустимо вважати, що невелика підсистема розташована у циліндрі з ідеально теплопровідними стінками. Від решти частини речовини підсистему відокремлює поршень, що рухається без інерції та тертя. Нехай, розглядувана підсистема здатна виконувати роботу над яким-небудь зовнішнім тілом, що не входить до комплексу «підсистема-термостат». (В загальному випадку комплекс являє собою складну систему, яка обмежена адіабатною оболонкою і має незмінні зовнішні параметри).

Припускаємо, що вся система спочатку перебувала у рівновазі, а потім рівновага порушилась. Відхилення від рівноважного стану означає зміну стану розглядуваної підсистеми, її характеристики вже не співпадатимуть з рівноважними.

Зміниться і стан термостата внаслідок взаємодії з досліджуваною підсистемою. Будемо вважати, при цьому рівновага у середовищі не

порушуватиметься, в ньому зберігатимуться рівноважні значення тиску  $p_0$  і температури  $T_0$ .

Так само, як і у випадку флуктуації, стан підсистеми зміниться, якщо вона виконає роботу над зовнішнім тілом. Саме ця робота входить до формули (2.7.9). За домовленістю процес, пов'язаний з виконанням роботи, є рівноважним, тому робота може бути обрахована за формулою:

$$\delta A = -\Delta U',$$

де  $U'$  – внутрішня енергія розглядуваного комплексу. Але

$$\Delta U' = \Delta U + \Delta U_0,$$

де  $U$  – внутрішня енергія підсистеми, а  $U_0$  – внутрішня енергія термостата. Тому

$$\delta A = -\Delta U - \Delta U_0.$$

Термостат перебуває у стані рівноваги, а тому

$$\Delta U_0 = T_0 \Delta S_0 - p_0 \Delta V_0,$$

$$V' = V + V_0 = \text{const} \Rightarrow \Delta V_0 = -\Delta V.$$

Комплекс адіабатно ізольований, тому

$$S' = S + S_0 = \text{const} \Rightarrow \Delta S' \geq 0 \text{ і } \Delta S_0 \geq -\Delta S.$$

Тому

$$\delta A = -\Delta U - \Delta U_0 = -\Delta U - T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V_0,$$

або

$$\delta A \leq -\Delta U + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V. \quad (2.7.10)$$

В отриманій формулі знак (=) означає рівноважний стан, знак (<) – нерівноважний.

Проста система має лише два незалежних зовнішніх макропараметри, для внутрішньої енергії як характеристичної функції системи такими параметрами є об'єм та ентропія, тобто  $U = U(S, V)$ . Тому за малих  $\Delta S$  і  $\Delta V$  приріст  $\Delta U$  з точністю до членів другого порядку малості включно дорівнюватиме

$$\Delta U = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \Delta V^2 + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \Delta S \Delta V$$

Похідні обраховують в точці початкового рівноважного стану. Враховуючи, що

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T_0; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p_0,$$

згідно (2.9.10) отримаємо вираз для роботи:

$$\begin{aligned} \delta A &= -T_0 \Delta S + p_0 \Delta V - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \Delta V^2 - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \Delta S \Delta V + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V = \\ &= -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \Delta V^2 - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \Delta S \Delta V, \end{aligned}$$

отже,

$$\delta A = -\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \Delta S^2 + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \Delta V^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \Delta S \Delta V \right]. \quad (2.7.11)$$

Зникнення членів першого порядку малості не є випадковим. Стан рівноваги відповідає максимуму ентропії. Тому формула для імовірності флуктуації (2.7.8) з точністю до членів другого порядку малості має вигляд

$$dW_T(F) \sim e^{\left( \frac{\partial^2 S}{\partial F^2} \right)_0 \frac{(F-F_0)^2}{2k}} dF.$$

Ми отримали важливий результат: у вказаному наближенні розподіл імовірностей для флуктуацій має вигляд гауссівського нормального розподілу. Крім того, оскільки (2.7.9) є наслідком (2.7.8), тому й робота, як наслідок, повинна містити у своєму виразі квадратичні за відхиленням  $(F - F_0)$  члени. Цей висновок зберігає своє значення і у тому випадку, коли відхилення від рівноваги пов'язано зі зміною не лише одного, а й декілька параметрів системи.

Використаємо тепер математичні тотожності

$$\begin{aligned} \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) &= \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \Delta S + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \Delta V, \\ \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) &= \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) \Delta V + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) \Delta S \end{aligned}$$

і запишемо (2.7.11) у вигляді:

$$\delta A = -\frac{1}{2} \left[ \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \Delta S + \Delta \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \Delta V \right].$$

Враховуючи те, що

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

отримаємо

$$\delta A = -\frac{1}{2} [\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V],$$

де  $\Delta T$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta p$  та  $\Delta V$  – зміна величин, що обумовлена флуктуацією.



Таким чином, імовірність довільної малої флуктуації у розглядуваній однорідній підсистемі через зміну її термодинамічних параметрів визначається формулою

$$dW_T(F) = \text{const} e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT}} dF. \quad (2.7.12)$$

Для того щоб система перебувала у стійкому рівноважному стані по відношенню до флуктуацій, необхідно виконання умови

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0,$$

тобто, за будь-яких відхилень від рівноваги ця різниця повинна бути більшою за нуль. Якщо ж навпаки, тоді імовірність флуктуації тим більша, чим далі відходить від рівноваги система. Тоді вона не може існувати у попередньому стані, а рівновага буде нестійкою.

### 3. Флуктуації основних термодинамічних величин

З формули (2.7.12) можна відшукати флуктуації основних термодинамічних величин  $(T, S, p, V)$ .

І випадок: Нехай стан досліджуваної простої системи описується незалежними змінними  $V$  і  $T$ . Тоді

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

де  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$ , бо згідно другого начала термодинаміки

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; (\partial S)_V = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{C_V dT}{T} \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T},$$

а  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ , тому що згідно рівнянь Максвелла, для зміни вільної енергії через її характеристичні макропараметри  $V$  і  $T$ , маємо

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

Отже,

$$\Delta S = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V, \quad (2.7.13)$$

Оскільки стан системи описується незалежними змінними  $V$  і  $T$ , тому  $p = p(V, T)$ , тоді

$$\Delta p = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V. \quad (2.7.14)$$

У формулі (2.7.12)

$$dW_T(F) = \text{const} e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT}} dF,$$

що визначає імовірність довільної флуктуації у розглядуваній однорідній системі через зміну її термодинамічних параметрів, виконаємо перетворення чисельника показника степеня експоненти з урахуванням (2.7.13) і (2.7.14) отримаємо:

$$\begin{aligned} \Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V &= \Delta T \left( \frac{C_V}{T} \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V \right) - \left( \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V \right) \Delta V = \\ &= \frac{C_V}{T} \Delta T^2 + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V \Delta T - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 = \frac{C_V}{T} \Delta T^2 - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 \end{aligned}$$

Отже,

$$dW_T(F) = \text{const} e^{-\frac{\frac{C_V}{T} \Delta T^2 - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V^2}{2kT}} dF. \quad (2.7.15)$$

Порівняємо отриманий результат з розподілом Гауса

$$dW_T(F) = \text{const} e^{-\frac{F^2}{2\delta^2}} dF.$$

Його легко отримати, якщо взяти до уваги вже відоме:

$$dW(x) = \text{const} e^{\frac{\Delta S}{k}} dx,$$

де  $\Delta S = S(x) - S(x_0)$ , з точністю до членів другого порядку включно

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_0 \Delta x + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_0 \Delta x^2 + \dots \approx \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_0 (x - x_0)^2,$$

тому що відхилення  $\Delta x = x - x_0$  – мале.

Ентропія системи, що відповідає її рівноважному стану є максимальною, тому

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

таким чином, остаточно маємо

$$dW(x) = \text{const} e^{\left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right)_0 \frac{(x-x_0)^2}{2k}} dx.$$

Отже, в даному наближенні розподіл імовірностей флуктуацій фізичної величини  $F$  носить характер гаусівського розподілу.

Розглянемо ситуацію більш детально. Нехай  $F$  – фізична величина, що описує розглядувану замкнену систему. Ми вже раніше встановлювали,

що  $e^S$  дає розподіл імовірностей для енергії, коли  $S = S(E)$ . Якщо ж такою величиною є  $F$ , тоді

$$W(F) = \text{const } e^{S(F)}.$$

Ентропія має максимум за умови, що  $F = \bar{F} = 0$ , тому це середнє значення  $\bar{F}$  фізичної величини  $F$  зручно обрати за початок відліку коли  $F$  зазнає відхилень. Якщо величина флуктуації  $F$  мала, тоді функцію  $S(F)$  можна розкласти в ряд за малими відхиленнями  $\Delta F = F - \bar{F} = F$ , а саме

$$S(F) = S(\bar{F}) + \left( \frac{\partial S}{\partial F} \right)_{F=\bar{F}} (F - \bar{F}) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial F^2} \right)_{F=\bar{F}} (F - \bar{F})^2 + \dots,$$

але  $(\partial S / \partial F)_{F=\bar{F}} = 0$ , бо  $S = S_{\text{max}}$  у рівноважному стані, тому

$$S(F) = S(0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial F^2} \right)_0 (F)^2 + \dots,$$

де  $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial F^2} \right)_0 = -\beta$ , знак «-» біля сталої  $\beta$  обраний тут навмисно, щоб

підкреслити той факт, що ентропія в рівноважному стані максимальна, а отже друга її похідна повинна вказувати на опуклість цієї функції, тому

$$S(F) = S_0 - \frac{1}{2} \beta F^2 + \dots$$

Отже,

$$W(F) = \text{const } e^{-\frac{1}{2} \beta F^2}.$$

Константу в отриманому виразі шукають з умови нормування функції  $W(F)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(F) dF = 1,$$

$$\text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta F^2} dF = 1,$$

де  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta F^2} dF = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}}$  – табличний інтеграл, тому  $\text{const} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}$ , а отже

$$W(F) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \beta F^2} \quad \text{або} \quad W(F) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \beta \Delta F^2},$$

враховуючи те, що  $\Delta F = F - \bar{F} = F$ , тобто за початок відліку був обраний рівноважний стан досліджуваних відхилень.

Скориставшись умовою,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (F - \bar{F})^2 W(F) dF = \overline{(F - \bar{F})^2} = \delta_{F^2},$$

з'ясуємо, що

$$\beta = \frac{1}{\delta_{F^2}},$$

й остаточно маємо

$$W(F) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta_{F^2}}} e^{-\frac{F^2}{2\delta_{F^2}}} \text{ або } W(F) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta_{F^2}}} e^{-\frac{\Delta F^2}{2\delta_{F^2}}}. \quad (2.7.16)$$

це і є шуканий розподіл Гауса, що визначає густину розподілу імовірностей фізичної величини  $F$ , що зазнає малих відхилень  $\Delta F$  від рівноважного стану  $\bar{F}$ .

Порівнюючи (2.7.15) та (2.7.16), маємо

$$\frac{\frac{C_V}{T} \Delta T^2}{2kT} = \frac{\Delta T^2}{2\delta_{T^2}} \Rightarrow \delta_T = \sqrt{\frac{kT^2}{C_V}},$$

$$\frac{-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2}{2kT} = \frac{\Delta V^2}{2\delta_{V^2}} \Rightarrow \delta_V = \sqrt{kT \left| -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right|}.$$

Або

$$\frac{\delta_T}{T} = \sqrt{\frac{k}{C_V}}, \quad \frac{\delta_V}{V} = \frac{1}{V} \sqrt{kT \left| -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right|}. \quad (2.7.17)$$

Таким чином ми відшукали флуктуації незалежних термодинамічних параметрів  $T$  і  $V$  простої однокомпонентної рівноважної системи.

II випадок: Нехай незалежними параметрами простої однокомпонентної рівноважної системи будуть тиск  $p$  і ентропія  $S$ , тому  $V = V(S, p)$ ;  $T = T(S, p)$ , тоді, аналогічно до використаного методу у випадку I, отримаємо

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p,$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p,$$

$$\text{де } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \text{ а } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Rightarrow \Delta T = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta p.$$

Тому

$$\begin{aligned}
 -\Delta p \Delta V + \Delta S \Delta T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S \Delta p - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p^2 + \frac{T}{C_p} \Delta S^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p \Delta S = \\
 &= \frac{T}{C_p} \Delta S^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p^2,
 \end{aligned}$$

отже,

$$dW_T(F) = \text{const } e^{-\frac{\frac{T}{C_p} \Delta S^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p^2}{2kT}} dF.$$

Порівняємо отриманий результат з розподілом Гауса (2.7.16) і отримаємо, що

$$\begin{aligned}
 \frac{\frac{T}{C_p} \Delta S^2}{2kT} &= \frac{\Delta S^2}{2\delta_S^2} \Rightarrow \delta_S = \sqrt{kC_p}, \\
 -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p^2}{2kT} &= \frac{\Delta p^2}{2\delta_p^2} \Rightarrow \delta_p = \sqrt{kT \left| -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \right|}.
 \end{aligned}$$

Або

$$\frac{\delta_S}{S} = \frac{1}{S} \sqrt{kC_p}, \quad \frac{\delta_p}{p} = \frac{1}{p} \sqrt{kT \left| -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \right|}. \quad (2.7.18)$$

Таким чином ми відшукали флуктуації незалежних термодинамічних параметрів  $S$  і  $p$  простої однокомпонентної рівноважної системи.

Висновки:

1. Флуктуації адитивних величин ( $V$  та  $S$ ) – пропорційні квадрату з розмірів системи (об'єму);
2. Флуктуації температури і тиску – обернено пропорційні кореневі квадрату об'єму системи.

Розглянутий метод може бути використаний для розрахунку флуктуацій будь-яких термодинамічних параметрів.

#### 4. Флуктуації густини в газах

Флуктуації густини, що завжди мають місце в рідинах або газах, викликають ряд явищ, які можна спостерігати. З теорії поширення електромагнітних хвиль випливає, що поширення світла в однорідному середовищі не супроводжується розсіюванням. Але насправді, чисте від домішок та забруднень макроскопічне однорідне середовище все ж розсіює електромагнітні хвилі внаслідок флуктуацій його густини. Обрахуємо флуктуацію густини досліджуваної простої однокомпонентної рівноважної

системи. Ми вже отримали формулу (2.7.17) для обчислення флуктуації об'єму, тому

$$\delta_V^2 = \overline{(V - \bar{V})^2} = \overline{\Delta V^2} = -kT \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.7.19)$$

Оскільки

$$\rho = \frac{m}{V},$$

тоді

$$\overline{\Delta \rho^2} = m^2 \overline{\left( \Delta \frac{1}{V} \right)^2} = \frac{m^2}{V^4} \overline{\Delta V^2}.$$

Згідно (2.7.19)

$$\overline{\Delta \rho^2} = \frac{m^2}{V^4} \left( -kT \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right).$$

Якщо використати означення коефіцієнту ізотермічного стиску:

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (2.7.20)$$

отримаємо

$$\overline{\Delta \rho^2} = \frac{m^2}{V^3} kT \alpha_T \Rightarrow \overline{\left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} = \frac{kT}{V} \alpha_T. \quad (2.7.21)$$

Застосуємо одержаний результат для ідеального газу, для якого  
 $pV = NkT$ .

Тоді

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{NkT}{p^2} = -\frac{pV}{p^2} = -\frac{V}{p} = -\frac{V^2}{NkT},$$

отже, з урахуванням формул (2.7.20) та (2.7.21)

$$\overline{\left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} = \frac{kT}{V} \left( -\frac{1}{V} \left( -\frac{V^2}{NkT} \right) \right) = \frac{1}{N}$$

І відносна флуктуація ідеального газу визначатиметься як:

$$\eta_\rho = \sqrt{\overline{\left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.7.22)$$

Але потрібно мати на увазі, що отримана нами формула (2.7.22) не має змісту коли  $(\partial p / \partial V)_T \approx 0$ . У цьому випадку стають досить ймовірні великі відхилення від рівноваги (наприклад, поблизу критичної точки). Тоді використаний метод дослідження флуктуацій втрачає зміст.

## 5. Флуктуації випромінювання, розсіювання світла в атмосфері та голубий колір неба

Явище розсіювання світла на найдрібніших неоднорідностях, що виникають внаслідок теплового руху частинок середовища, називають *молекулярним розсіюванням*.

Малий об'єм  $v_0$ , в якому виникла підвищена або зменшена густина речовини порівняно з її середньою густиною, відрізняється від інших частин речовини і електричними властивостями. Тому під дією електричного поля світлової хвилі цей об'єм одержує додатковий дипольний момент  $\vec{P}_\ell$ . Вектор поляризації  $\vec{P}$  зв'язаний із напруженістю  $\vec{E}$  як

$$\vec{P} = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0\vec{E},$$

тому

$$\vec{P}_\ell = \varepsilon_0\Delta\varepsilon\vec{E}v_0,$$

де  $\Delta\varepsilon$  – флуктуація зміни діелектричної проникності.

В не дуже густому газі

$$\varepsilon = 1 + \beta n,$$

де  $n$  – кількість молекул в одиниці об'єму,  $\beta$  – характерний сталий коефіцієнт, електрична сприйнятливність молекул. (Для молекул, що мають сталий дипольний момент, електрична сприйнятливність може залежати від температури.) Як відомо,

$$n = N_A \frac{\rho}{\mu},$$

де  $\mu$  – молярна маса, а  $\rho$  – густина маси. З вказаних співвідношень випливає:

$$\varepsilon = 1 + \beta N_A \frac{\rho}{\mu}$$

і

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \Delta\rho = \frac{\beta N_A}{\mu} \Delta\rho = (\varepsilon - 1) \frac{\Delta\rho}{\rho}.$$

Якщо флуктуації відбуваються ізотермічно, тоді за допомогою раніше отриманого співвідношення (2.7.22) та рівняння Менделєєва-Клайперона:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{і} \quad p v_0 = N k T$$

отримуємо

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon - 1) \sqrt{\frac{kT}{p v_0}}.$$

В монохроматичній хвилі поле з часом змінюється за гармонійним законом  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ . Якщо розміри елемента об'єму  $v_0$  менші за довжину хвилі, то тоді вектор поляризації  $\vec{P}_\ell$  також буде змінюватись за гармонійним законом з такою ж самою частотою  $\omega$ . Цей змінний в часі електричний диполь випромінює електромагнітні хвилі, що і є розсіяним випромінюванням. Як відомо з електродинаміки середня за період інтенсивність розсіяного випромінювання пропорційна  $\overline{\vec{P}_\ell^2}$ . Тоді у нашому випадку

$$I \sim E_0^2 \omega^4 (\epsilon - 1)^2 \frac{kT}{p} v_0. \quad (2.7.23)$$

Повна інтенсивність розсіювання у середовищі є наслідком додавання потоків випромінювання, що йдуть від усіх малих об'ємів  $v_{0i}$ , в яких мали місце флуктуації. Всі вказані об'єми є квазінезалежними, а відхилення густини в них від її рівноважних значень неупорядковані. Тому розсіяне випромінювання, що виникає у різних об'ємах  $v_{0i}$  некогерентне. Цей факт обумовлює можливість додавання інтенсивностей, а не амплітуд у загальному потоці розсіяних хвиль. Як наслідок інтенсивність розсіювання виявляється пропорційною інтенсивності окремого диполя та об'єму середовища.

Детальна теорія молекулярного розсіювання світла дозволяє встановити зв'язок інтенсивності, напрямку та поляризації розсіяного випромінювання із характеристиками падаючого світла та термодинамічними параметрами середовища, що обумовлює це розсіювання, з особливостями частинок, що входять до її складу. Але деякі важливі моменти відображені вже в отриманій нами елементарній формулі (2.7.23). Вона описує так зване когерентне або *релеєвське розсіювання світла*. Для нього є характерним те, що інтенсивність розсіювання пропорційна четвертій степені частоти. Цей факт дозволяє пояснити голубий колір неба, а також зрозуміти, чому сонячні промені, що пройшли крізь атмосферу Землі, збагачені червоними та жовтими компонентами.

Значне розсіювання є причиною мутного, непрозорого середовища. Воно з'являється, там де виникають можливості утворення великих флуктуацій густини. Ця обставина є причиною сильного розсіювання світла речовиною, що перебуває у критичному стані. Це явище має назву критичної опалесценції. (Слід зауважити, що розглянутий нами метод дослідження молекулярного розсіювання світла поблизу критичної точки, взагалі кажучи, не можна застосовувати. Точна теорія критичної опалесценції потребує врахування кореляції флуктуацій у сусідніх виділених елементах об'єму газу; їх не можна вважати незалежними в станах із значною стисливістю, де флуктуації досить великі.)



З формули (2.7.23) випливає також, що розігріте середовище розсіюватиме електромагнітне випромінювання більш інтенсивніше, ніж холодне, оскільки флуктуації зростають із підвищенням температури.

### **2.7.2 Броунівський рух**

1. Поняття про броунівський рух.
2. Розрахунок середнього квадрата зміщення броунівської частинки. Формула Ейнштейна-Смолуховського.

#### **1. Поняття про броунівський рух**

*Броунівський рух* – безперервний хаотичний рух дрібних (але макроскопічних) частинок речовин, що зважені в рідині або газі. Це – явище є безпосереднім проявом флуктуацій.

Броунівська частинка переміщується за рахунок хаотичних ударів багатьох молекул, що бомбардують її з усіх боків. Тіла, що достатньо великі за розмірами, зазнають у кожний момент часу досить значну кількість ударів молекул. Імпульси, що їм надаються у двох будь-яких протилежних напрямках, завжди виявляються практично однаковими. Малі розбіжності протилежно діючих сил, обумовлені флуктуаціями тиску і не здатні викликати помітні зміщення достатньо великих за розмірами тіл. Частинка ж з відносно малою поверхнею отримує значно меншу кількість ударів. Вплив на неї з боку молекул рідини або газу за деякими напрямками досить часто виявляється некомпенсованим. Рівнодійна сила ударів молекул рідини в розглядуваний момент часу не рівна нулеві і інколи достатня, щоб зрушити частинку малої маси з місця, тому вона неупорядковано рухається в середовищі. Ця сила зазнає досить значних хаотичних коливань як за величиною так і за напрямом. Такі її зміни є випадковими і спонтанними.

Факт існування броунівського руху підтверджує статистичну теорію. Внаслідок втрат енергії на опір своєму рухові броунівська частинка, з механічної точки зору, повинна швидко зупинитись. Але наявність безперервного, хаотичного руху частинки свідчить про те, що в середовищі (рідині чи газі) існують процеси, що є зворотними до розсіювання енергії (в'язкого тертя) і здатні відбуватися із зменшенням ентропії. Адже частинка за для свого руху черпає енергію із надр середовища, яке повинно охолоджуватись, але ніяких змін в ньому під час броунівського руху не відбувається, що суперечить другому початку термодинаміки. Явище броунівського руху можна пояснити лише з точки зору молекулярно-кінетичної теорії будови речовини.

## 2. Розрахунок середнього квадрата зміщення броунівської частинки. Формула Ейнштейна-Смолуховського

Для кількісної характеристики руху броунівської частинки спочатку запишемо рівняння такого руху, розглядаючи одновимірний випадок:

$$m\ddot{x}(t) = X(t) - a\dot{x}, \quad (2.7.24)$$

де  $f = -a\dot{x}$  – сила в'язкого тертя, що спрямована протилежно до швидкості руху частинки та їй пропорційна. Коли частинка має сферичну форму, стала  $a$  дорівнює

$$a = 6\pi r\eta,$$

(закон Стокса). Як  $r$  по значеній радіус частинки,  $\eta$  – коефіцієнт в'язкого тертя,  $X(t)$  – проекція на вісь  $Ox$  випадкової сили, що виникає внаслідок невпорядкованих ударів молекул.

Тому, що дійсні зміни сили  $X(t)$  з часом не відомі, тому пряме інтегрування рівняння (2.7.24) неможливе. Але й потреби в цьому немає. Оскільки  $X(t)$  – випадкова, тому й  $x(t), \dot{x}(t), \ddot{x}(t)$  – випадкові величини і будуть змінюватись хаотично. Все, що можна взяти про частинку – це відшукати зв'язок між середніми значеннями деяких величин. Для кількісної міри відхилення частинки від положення рівноваги потрібно розрахувати середній квадрат зміщення частинки від початку координат  $\Delta x^2$  за час  $t$ , що достатньо великий у порівнянні з інтервалами зміни усіх випадкових величин.

Для цього спочатку помножимо рівняння (2.7.24) на  $x$ :

$$mx\ddot{x}(t) = xX(t) - ax\dot{x}, \quad (2.7.25)$$

Легко показати, що

$$x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}; \quad x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \dot{x}^2, \quad (2.7.26)$$

дійсно:

$$(\dot{x}^2) = 2x\dot{x}; \quad (\ddot{x}^2) = (2x\dot{x}) = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}.$$

Тоді, підставляючи (2.7.26) у (2.7.25) одержуємо:

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\dot{x}^2 = xX(t) - \frac{1}{2} a \frac{d(x^2)}{dt}$$

Позначимо  $x^2 = u$ , тоді:

$$m\ddot{u} - 2m\dot{x}^2 = 2xX(t) - a\dot{u}. \quad (2.7.27)$$

Відшукаємо тепер середнє значення членів рівності (2.7.27) за всім колективом  $N$  броунівських частинок, що рухаються незалежно одна відносно одної. Середнє значення параметра  $f$  дорівнює

$$\bar{f} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i,$$

де сума береться за усіма частинками.

Під час усереднення окремих доданків слід врахувати три обставини. По-перше, для будь-якої величини  $f$

$$\dot{\bar{f}} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \right) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \dot{f}_i = \bar{\dot{f}}.$$

Тому

$$\bar{\dot{u}} = \dot{\bar{u}}; \bar{\ddot{u}} = \ddot{\bar{u}}.$$

По-друге,  $\frac{m\dot{x}^2}{2}$  – кінетична енергія руху частинки в напрямі вісі  $Ox$ .

Броунівська частина перебуває у тепловій рівновазі з середовищем. В умовах рівноваги теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності матиме місце як для молекул середовища так і для броунівської частинки, тобто

$$\overline{\frac{m\dot{x}^2}{2}} = \frac{kT}{2}.$$

По-третє, результуюча інтенсивність неупорядкованих ударів молекул об частинку ніяк не пов'язана з її місце знаходженням. Тому, що  $X(t)$  випадкова величина і не залежить від положення частинки, тоді  $\overline{xX(t)} = \bar{x}\overline{X(t)}$ . Оскільки всі напрями руху молекул рівноправні, тому  $\overline{X(t)} = 0$ .

Отже, відповідно до вказаних зауважень, рівність (2.7.27) матиме вигляд:

$$m\bar{\ddot{u}} - 2m\overline{\dot{x}^2} = 2\overline{xX(t)} - a\bar{\dot{u}}$$

(після перестановки доданків) можна подати у вигляді

$$\ddot{\bar{u}} + \frac{a}{m} \dot{\bar{u}} = \frac{2kT}{m}. \quad (2.7.28)$$

Для зниження порядку рівняння (2.7.28) виконаємо підстановку  $f = \dot{\bar{u}}$ . Тоді воно набуде вигляду

$$\dot{f} + \frac{a}{m} f = \frac{2kT}{m}. \quad (2.7.29)$$

Загальний розв'язок цього диференціального рівняння рівний сумі частинного і загального його розв'язків  $f_0 = f_1 + f_2$ . Відшукаємо загальний розв'язок однорідного рівняння

$$\dot{f}_2 + \frac{a}{m} f_2 = 0.$$

Змінні в ньому розділюються:

$$\frac{df_2}{f_2} = -\frac{a}{m} dt,$$

$$\ln f_2 = -\frac{a}{m} t + \ln C; C = \text{const},$$

$$f_2 = C e^{-\frac{a}{m} t}.$$

Частинний розв'язок рівняння шукають у формі:

$$f_1 = A, \dot{f}_1 = 0, \dot{f}_1 + \frac{a}{m} f_1 = \frac{2kT}{m}.$$

Отже

$$\frac{a}{m} A = \frac{2kT}{m} \Rightarrow A = \frac{2kT}{a},$$

і шуканий частинний розв'язок матиме вигляд:

$$f_1 = \frac{2kT}{a}.$$

Таким чином, загальний розв'язок диференціального рівняння (2.7.29) матиме вигляд:

$$f = \frac{2kT}{a} + C e^{-\frac{a}{m} t}.$$

Тоді

$$\bar{u} = \int f dt = -\frac{m}{a} C e^{-\frac{a}{m} t} + \frac{2kT}{a} t + C_1$$

При досить значному часі спостереження за рухом броунівської частинки  $e^{-\frac{a}{m} t} \rightarrow 0$ , бо  $\frac{a}{m} \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ , в реально проведених дослідах Перрена (1908 р.), тому можна вважати, що  $C = 0$ . А з урахуванням початкових умов, коли  $t = 0$ , пересвідчимося, що  $C_1 = 0$ . Отже, остаточно маємо:

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{a} t.$$

Якщо тепер визначити  $\Delta x = \sqrt{x^2 - \bar{x}^2}$  і обрати початок відліку так, щоб  $\bar{x} = 0$ , тоді одержимо формулу Ейнштейна-Смолуховського:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{2kT}{a}} \sqrt{t}, \text{ де } a = 6\pi\eta r$$

$$\Delta x = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta r}} \sqrt{t}, \quad (2.7.30)$$

визначає зміщення броунівської частинки за час  $t$ .

Формула (2.7.30) допускає експериментальну перевірку. Відмічаючи положення частинки (або багатьох частинок) у полі зору мікроскопа, через кожні  $t$  секунд отримують вихідні дані для дослідної перевірки цього співвідношення. Експеримент підтверджує знайдену залежність як від часу, так і від температури, в'язкості середовища та розмірів частинок тощо.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Що називають флуктуаціями фізичної величини?
2. Записати формулу середньоквадратичного відхилення фізичної величини від середнього значення.
3. Як використовуючи класичний канонічний розподіл Гіббса розрахувати флуктуацію енергії?
4. Із якого розподілу можна відшукати флуктуацію кількості частинок?
5. Як за допомогою флуктуації визначити стійкість рівноважного стану?
6. Як розрахувати флуктуації основних термодинамічних величин у випадку незалежних  $V$  і  $T$ ?
7. Як розрахувати флуктуації основних термодинамічних величин у випадку незалежних  $p$  і  $S$ ?
8. Як залежать від розмірів системи (об'єму) флуктуації адитивних величин?
9. Як залежать від розмірів системи (об'єму) флуктуації температури і тиску?
10. Чи супроводжується розсіюванням поширення світла в однорідному середовищі? Чому?
11. Як залежать від розмірів системи флуктуація густини ідеального газу?
12. Що називають молекулярним розсіюванням світла?
13. Як залежить електрична сприйнятливості молекул від температури?
14. Чому дорівнює середня за період інтенсивність молекулярно розсіяного випромінювання?
15. Як пояснюється голубий колір неба?
16. Чому сонячні промені, що пройшли крізь атмосферу Землі, збагачені червоними та жовтими компонентами?
17. Що називають броунівським рухом?
18. Що підтверджує факт існування броунівського руху?
19. Як залежить від швидкості руху частинки сила в'язкого тертя?
20. Що є кількісною мірою відхилення частинки від положення рівноваги?
21. Записати формулу Ейнштейна-Смолуховського та пояснити її фізичний зміст. Чи допускає формула експериментальну перевірку?

## **2.8 Елементи теорії нерівноважних систем**

1. Функція розподілу нерівноважного макростану.
2. Загальний вигляд кінетичного рівняння.
3. Інтеграл зіткнень. Принцип детальної рівноваги і кінетичне рівняння Больцмана.
4.  $H$ -теорема і принцип мікроскопічної оборотності.

5. Наближення часу релаксації і довжина вільного пробігу.
6. Явища переносу: дифузія, теплопровідність, термодифузія. Рівняння переносу.
7. Основні завдання термодинаміки необоротних процесів. Співвідношення взаємності Онзагера. Виробництво ентропії.
8. Рівняння для термоелектричних явищ. Ефекти Зеєбека, Пельтьє, Томсона. Термопара.

### 1. Функція розподілу нерівноважного макростану

Нерівноважні системи характерні тим, що їх термодинамічні параметри є функціями часу, а інтенсивні параметри такі як густина, температура, тиск і т. ін. мають різні значення в різних точках системи. Основну роль в теорії нерівноважних процесів відіграють потоки різних фізичних величин: енергії, маси, густини (числа частинок), тепла, імпульсу, ентропії, електричного заряду і ін. Причини виникнення потоків формально називають силами. Ними можуть бути градієнти температури, енергії, концентрації, тиску, електричного заряду, поля та ін. Між потоками і силами існує певний зв'язок (як правило лінійний). Коефіцієнти пропорційності, що входять до таких співвідношень, називають кінетичними коефіцієнтами. У загальному випадку вони є функціями термодинамічних параметрів стану системи. Такий підхід до опису стану нерівноважних систем називають термодинамічним.

Другий спосіб вивчення нерівноважних процесів – розвиток і узагальнення ідей статистичної фізики. Інколи використовують наступний спосіб: розглядається функція розподілу ймовірностей для різних станів частинок системи. Ця функція не співпадає з рівноважною функцією розподілу. Отже, така функція розподілу залежить не лише від координат, а ще й від часу. Статистичну теорію необоротних процесів називають фізичною кінетикою. Головне завдання такого підходу полягає у встановленні вигляду функцій розподілу, які були б придатні завжди і скрізь.

Розглянемо одноатомний ідеальний газ, що перебуває у нерівноважному стані, причому, нехай існує певний розподіл молекул за координатами  $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$  і імпульсами  $\vec{p} = \vec{p}(p_x, p_y, p_z)$  (або швидкостями), що задається функцією  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ . Тоді кількість атомів ідеального газу, що мають в момент часу  $t$  координати  $x \in [x, x \pm dx]$ ,  $y \in [y, y \pm dy]$ ,  $z \in [z, z \pm dz]$  та проекції імпульсів  $p_x \in [p_x, p_x \pm dp_x]$ ,  $p_y \in [p_y, p_y \pm dp_y]$ ,  $p_z \in [p_z, p_z \pm dp_z]$  можна відшукати згідно розподілу

$$dn(\vec{r}, \vec{p}, t) = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\Gamma_q d\Gamma_p, \quad (2.8.1)$$

де  $d\Gamma_q = dx dy dz$  – елемент об'єму простору конфігурацій;  $d\Gamma_p = dp_x dp_y dp_z$  – елемент об'єму простору імпульсів. Необхідно відшукати рівняння, з якого визначатиметься зміна функції  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  з часом.

Використаємо геометричне тлумачення формули (2.8.1). Розглянемо шестивимірний фазовий простір, в якому вздовж декартових координат відкладають змінні  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Для спрощення математичних викладок введемо позначення для координат точки у вказаному фазовому просторі:

$$q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z, q_4 = p_x, q_5 = p_y, q_6 = p_z.$$

Кожній молекулі у просторі  $q_i$  відповідатиме умовна зображаюча точка; а функція  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  або  $f(q_i, t)$  є густиною «газу» зображаючих точок. Співвідношення (2.8.1) означає, що в елементі об'єму фазового простору

$$d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p = \prod_{i=1}^6 dq_i$$

буде міститись  $dn$  точок:

$$dn(q_i, t) = f(q_i, t) d\Gamma.$$

Тепер розглянемо довільний малий об'єм  $\Phi$ - простору; кількість фазових точок в ньому буде дорівнювати кількості частинок, ця величина буде змінюватись з часом внаслідок руху частинок, їх зіткнень, дії зовнішніх сил тощо.

Раптова поява чи зникнення точки у  $\Phi$ - просторі – це наслідок зіткнень частинок. Важливо, що співударі відбуваються миттєво, причому координати цих молекул не змінюються, а швидкості стрибкоподібно набувають нових значень. Тому у  $\Phi$ - просторі  $\Phi$ - точки раптово з одних елементарних об'ємів переходять в інші.

Як відомо, коли густина газу  $\rho$ , а густина потоку  $\vec{j} = \rho \vec{v}$ , де  $\vec{v}$  – швидкість руху молекул газу. І якщо при цьому у виділеному об'ємі є джерела частинок, тоді рівняння неперервності, що описує баланс частинок в одиничному об'ємі, має вигляд:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = \sigma, \quad (2.8.3)$$

де  $\sigma$  – потужність джерела в одиничному об'ємі. Якщо використати той факт, що  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$  зв'язана з густиною числа частинок в одиничному фазовому об'ємі, тоді подібному рівнянню повинна задовольняти ця нерівноважна функція розподілу.

## 2. Загальний вигляд кінетичного рівняння

Ми побачили, що диференціальне співвідношення, що описує зміну густини внаслідок руху частинок та дії джерела можна зобразити у вигляді рівняння неперервності (2.8.3). Статистична нерівноважна функція розподілу має зміст числа фазових точок в одиничному об'ємі  $\Phi$ -простору, а тому вона задовольняє схоже рівняння для  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ . Тоді

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \dot{\vec{r}} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \dot{\vec{p}}. \quad (2.8.4)$$

Або, аналогічно до рівняння (2.8.3), неважко записати рівняння, яке б описувало б зміну густини зображаючих точок у шестивимірному фазовому просторі:

$$\Sigma = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^6 \frac{\partial}{\partial q_i} (f \dot{q}_i). \quad (2.8.5)$$

Похідні  $\dot{q}_i$  є компонентами швидкості переміщення фазової точки у фазовому просторі. Добутки  $f \dot{q}_i$  є проєкціями вектора густини потоку зображаючих точок. Математична операція виду

$$\sum_{i=1}^6 \frac{\partial}{\partial q_i} (f \dot{q}_i)$$

Являє собою шестивимірну дивергенцію вектора з проєкціями  $f \dot{q}_i$ . За  $\Sigma$  позначена густина джерел фазових точок.

Якщо врахувати, що

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \text{grad}_{\vec{r}} f; \quad \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \text{grad}_{\vec{p}} f; \quad \dot{\vec{r}} = \vec{v}; \quad \dot{\vec{p}} = \vec{F}, \quad (2.8.6)$$

де  $\vec{F}$  – сила, що діє на молекулу з боку зовнішніх полів. Тоді рівняння (2.8.4) з урахуванням (2.8.5) та співвідношень (2.8.6) набуде вигляду:

$$\Sigma = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \text{grad}_{\vec{r}} f + \vec{F} \text{grad}_{\vec{p}} f$$

або

$$\Sigma = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \text{grad}_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \text{grad}_{\vec{v}} f \quad (2.8.7)$$

Це і є загальний вигляд кінетичного рівняння для нерівноважних систем. З'ясуємо фізичний зміст окремих доданків цього рівняння. Величина  $\Sigma$  визначає кількість фазових точок, що виникають або зникають у якому-небудь місці фазового простору. Це відбувається внаслідок стрибкоподібних змін положень зображаючих точок під час зіткнень молекул. Отже,  $\Sigma$  у рівнянні (2.8.7) описує зміни у розташуванні частинок за швидкостям, обумовлені співударам молекул.



Між співударями частинки ідеального газу рухаються за інерцією. Прискорення виникають лише за рахунок дії зовнішніх сил. Звідси випливає, що третій доданок у правій частині рівняння (2.8.7) враховує вплив на газову систему зовнішніх силових полів.

Другий доданок у правій частині цього рівняння відмінний від нуля лише тоді, коли густина газу неоднакова у різних точках розглядуваного простору.

### 3. Інтеграл зіткнень. Принцип детальної рівноваги і кінетичне рівняння Больцмана

Для обчислення  $\Sigma$  виділимо елементарний об'єм  $\Phi$  - простору і з'ясуємо, яка кількість  $\Phi$  - точок з'явиться у цьому об'ємі внаслідок зіткнень за одиницю часу. Нехай маємо дві частинки, що мають до зіткнення швидкості  $\vec{v}_1 \in [\vec{v}_1; \vec{v}_1 + d\vec{v}_1]$  і  $\vec{v}_2 \in [\vec{v}_2; \vec{v}_2 + d\vec{v}_2]$ . Після зіткнення ці частинки одержують швидкості  $\vec{v}'_1 \in [\vec{v}'_1; \vec{v}'_1 + d\vec{v}'_1]$  і  $\vec{v}'_2 \in [\vec{v}'_2; \vec{v}'_2 + d\vec{v}'_2]$ . Досліджуваний газ досить розріджений, а тому за час  $dt$  кожна частинка зазнає лише одного зіткнення. Отже, можна не враховувати інші молекули, а розглядати лише два потоки ( $\vec{v}_1$ - молекули і  $\vec{v}_2$ - молекули), що перетинаються.

Перейдемо до системи відліку, що рухається зі швидкістю  $\vec{v}_1$ . В цій системі молекули  $\vec{v}_1$  - нерухомі, а повз них рухаються молекули, що мають швидкість  $\vec{u} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 = \frac{\vec{p}_2}{m_2} - \frac{\vec{p}_1}{m_1}$ . Тоді кількість молекул-мішеней

$$f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\Gamma_v d\Gamma_q = f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v}_1 dV.$$

Як відомо ще з курсу механіки, зіткнення частинок можна охарактеризувати за допомогою ефективного перерізу розсіювання, який в циліндричній системі координат має вигляд  $d\sigma = \sigma(\theta, \varphi) d\theta d\varphi$ , де  $\sigma(\theta, \varphi)$  - диференціальний ефективний переріз розсіювання, який залежить від характеру взаємодії між частинками, а також від швидкостей частинок, що взаємодіють (нагадуємо, що перша частинка нерухома, а друга - рухається), а  $\sigma = \int d\sigma$  - повний ефективний переріз розсіювання. Тому переріз тим більший, чим більші інтервали  $\vec{v}'_1$  і  $\vec{v}'_2$ . Отже,

$$dv = \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2. \quad (2.8.8)$$

Формально ця величина може розглядатись як геометрична площадка. Попадання частинки на неї веде до потрібного розсіювання молекул. Через цю площадку за час  $dt$  пройдуть всі частинки, що знаходяться в циліндрі  $u dt dS = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| dt dS$ , об'ємом  $dV = u dS$ , де  $u$  - відносна швидкість молекул; їх кількість, таким чином, дорівнюватиме  $f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) d\vec{v}_2 dt dV$ . Кількість нерухомих молекул-мішеней у виділеному об'ємі дорівнюватиме

$f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)d\vec{v}_1dV$ . Таким чином, кількість молекул  $dN$ , що пройдуть крізь розглядувану геометричну площадку  $dV$ , визначатиметься як

$$dN = \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2)f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)f(\vec{v}_2, \vec{r}, t)d\vec{v}_1d\vec{v}_2d\vec{v}'_1d\vec{v}'_2dVdt.$$

Для скорочення запису введемо позначення:

$$\sigma_{12} = \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2); f_1 = f(\vec{v}_1, \vec{r}, t); f'_1 = f(\vec{v}'_1, \vec{r}, t); f_2 = f(\vec{v}_2, \vec{r}, t); f'_2 = f(\vec{v}'_2, \vec{r}, t)$$

Отже, тоді отримаємо:

$$dN = \sigma_{12}f_1f_2d\vec{v}_1d\vec{v}_2d\vec{v}'_1d\vec{v}'_2dVdt.$$

Інтегруючи цю величину за усіма можливими значеннями  $d\vec{v}_2, d\vec{v}'_1, d\vec{v}'_2$ , одержимо зменшення числа частинок за час  $dt$  у фазовому об'ємі  $d\Gamma_1 = d\vec{v}_1dV$ :

$$dN^- = \int(\sigma_{12}f_1f_2d\vec{v}_2d\vec{v}'_1d\vec{v}'_2)d\Gamma_1dt.$$

Разом із процесом зіткнення, що веде до переходів типу  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$ , відбуваються і зворотні переходи типу  $(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ , що веде до збільшення кількості молекул із швидкістю  $\vec{v}_1$  в елементі фазового простору  $d\Gamma_1$ . Тоді приріст кількості частинок ми позначимо як  $dN^+$ , він визначатиметься формулою

$$dN^+ = \int(\sigma'_{12}f'_1f'_2d\vec{v}_2d\vec{v}'_1d\vec{v}'_2)d\Gamma_1dt.$$

Збільшення кількості  $(\vec{v}_1)$ - молекул  $dN$  за час  $dt$  в об'ємі  $dV$  дорівнюватиме різниці  $dN^+$  і  $dN^-$ . Якщо цю величину  $(dN = dN^+ - dN^-)$  віднести до добутку фазового об'єму  $d\Gamma_1$  на час  $dt$ , тоді і отримаємо шукану густину джерел  $\Sigma$ . Таким чином,

$$\Sigma = \frac{dN^+ - dN^-}{d\Gamma_1dt} = \int(\sigma'_{12}f'_1f'_2 - \sigma_{12}f_1f_2)d\vec{v}_2d\vec{v}'_1d\vec{v}'_2. \quad (2.8.9)$$

Цей вираз називають інтегралом зіткнень. Необхідно зазначити, що під час отримання співвідношення (2.8.9) враховувались лише парні співудари, коли одночасно взаємодіють не більш ніж дві частинки. Таке наближення допустиме для розрідженого газу.

В квантовій механіці доводиться принцип детальної рівноваги; одне з найпростіших його формулювань наступне: ймовірність прямих переходів системи зі стану  $a$  в стан  $b$  повинна бути рівною ймовірності зворотних переходів – зі стану  $b$  в стан  $a$ . Таке твердження впливає з принципової оборотності мікроскопічних явищ. Можна з цього приводу пригадати теорію випромінювання атомами. Це приводить до того, що  $\sigma_{12} = \sigma'_{12}$  і тоді інтеграл зіткнень (2.8.9) набуде вигляду:

$$\Sigma = \int\sigma_{12}(f'_1f'_2 - f_1f_2)d\vec{v}_2d\vec{v}'_1d\vec{v}'_2. \quad (2.8.10)$$

Прирівняємо праві частини рівнянь (2.8.7) і (2.8.10) і отримаємо шукане кінетичне рівняння Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \text{grad}_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \text{grad}_{\vec{v}} f = \left[ \int \sigma_{12} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\bar{v}_2 d\bar{v}'_1 d\bar{v}'_2 \right]_{\bar{v}_1 = \bar{v}}. \quad (2.8.11)$$

Це інтегродиференціальне рівняння Больцмана відносно невідомої функції  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ . Хоча й отримали ми його для ідеального газу, але дослід показує, що це рівняння можна використовувати і для не досить густих реальних газів.

Розглянемо декілька важливих наслідків, що випливають з кінетичного рівняння Больцмана (2.8.11). Для спрощення припустимо, що розподіл молекул є просторово-однорідним і що зовнішні сили відсутні. Отже, функція розподілу  $f$  залежатиме лише від швидкостей частинок і часу, а прискорення дорівнюватиме нулю:

$$f(\vec{v}, \vec{r}, t) = f(\vec{v}, t); \quad \vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{\vec{F}}{m} = 0.$$

У цьому випадку рівняння Больцмана набуде вигляду

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left[ \int \sigma_{12} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\bar{v}_2 d\bar{v}'_1 d\bar{v}'_2 \right]_{\bar{v}_1 = \bar{v}}. \quad (2.8.12)$$

Якщо буде виконуватись умова

$$f'_1 f'_2 = f_1 f_2, \quad (2.8.13)$$

Тоді інтеграл у правій частині рівняння (2.8.12) дорівнюватиме нулю. Ми отримуємо стаціонарну функцію розподілу молекул за швидкостями, для якої  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ . Очевидно, що в цьому випадку стан газу є рівноважним.

Рівність (2.8.13) дозволяє відшукати явний вигляд рівноважного розподілу за швидкостями:

$$f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) = f(\vec{v}'_1) f(\vec{v}'_2), \quad (2.8.14)$$

Значення швидкостей  $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$  не можна обирати як завгодно, оскільки під час зіткнень повинні виконуватись закони збереження енергії та імпульсу. З цих законів випливають формули зв'язку між вказаними чотирма швидкостями:

$$v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2; \quad \vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2, \quad (2.8.15)$$

У цьому записі враховано рівність мас усіх молекул. Співвідношення (2.8.15) накладають обмеження на значення коефіцієнта  $\sigma_{12}$  в рівнянні Больцмана.

Легко перевірити, що розв'язком системи рівнянь (2.8.14) та (2.8.15) є функція

$$f(\vec{v}) = \text{const} \cdot e^{-\beta v^2 - \gamma \vec{v}},$$

де  $\beta$  і  $\vec{\gamma}$  – довільна стала і довільний сталий вектор. В умовах рівноваги немає виділених напрямків у просторі. У випадку повної ізотропності необхідно покласти  $\vec{\gamma} = 0$  і ми отримаємо розподіл Максвелла.

#### 4. H-теорема і принцип мікроскопічної оборотності

Кінетичне рівняння Больцмана (2.8.12) приводить до висновку, що для ізольованої газової системи існує макроскопічна характеристика, що монотонно росте при наближенні до стану рівноваги. Для цього розглянемо просторово однорідний ідеальний газ, який можна описати нерівноважною за швидкостями функцією розподілу  $f(\vec{v}_1, t)$ . (Індекс «1» біля швидкості тут потрібен для узгодження позначень з рівнянням (2.8.12). Для цього візьмемо функцію

$$H(t) = - \int f(\vec{v}_1, t) \ln f(\vec{v}_1, t) d\vec{v}_1. \quad (2.8.16)$$

Повна похідна по часу від неї дорівнюватиме:

$$\frac{dH(t)}{dt} = - \frac{d}{dt} \int f(\vec{v}_1, t) \ln f(\vec{v}_1, t) d\vec{v}_1 = - \int \left( \frac{df(\vec{v}_1, t)}{dt} \ln f(\vec{v}_1, t) + \frac{\partial f(\vec{v}_1, t)}{\partial t} \right) d\vec{v}_1.$$

Врахуємо, що

$$\int \frac{\partial f(\vec{v}_1, t)}{\partial t} d\vec{v}_1 = \frac{d}{dt} \int f(\vec{v}_1, t) d\vec{v}_1 = \frac{d}{dt} \left( \frac{N}{V} \right) = 0,$$

бо  $N$  – повне число молекул газу, що знаходиться в об'ємі  $V$ . Тому

$$\frac{dH(t)}{dt} = - \int \ln f_1 \frac{df_1}{dt} d\vec{v}_1.$$

Використовуючи вираз (2.8.12), отримаємо:

$$\frac{dH}{dt} = - \int \sigma_{12} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \ln f_1 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2. \quad (2.8.17)$$

Виконаємо в інтегралі (2.8.17) заміну змінних. Замість  $\vec{v}_1$  будемо писати  $\vec{v}_2$ . Замість  $\vec{v}_2$  кругом поставимо  $\vec{v}_1$ , замінимо також  $\vec{v}'_1$  на  $\vec{v}'_2$  і  $\vec{v}'_2$  на  $\vec{v}'_1$ . Неважко побачити, що під час такого перетворення дужка  $(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$  не змінюється, оскільки

$$f_1 f_2 = f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2); f'_1 f'_2 = f(\vec{v}'_1) f(\vec{v}'_2).$$

Всі частинки рівноправні й однакові за властивостями, тому густина імовірності  $\sigma_{12}$  також повинна зберігати своє значення.

Єдина зміна в інтегралі (2.8.17), що відбудеться під час вказаної вище заміні змінних, полягає у тому, що замість  $\ln f_1$  необхідно тепер писати  $\ln f_2$ , оскільки  $\ln f(\vec{v}_1)$  перетвориться в  $\ln f(\vec{v}_2)$ . В результаті отримуємо співвідношення

$$\frac{dH}{dt} = - \int \sigma_{12} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \ln f_2 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2.$$

Запишемо ще два подібних вирази, що отримуються з (2.8.17) шляхом заміни змінних. Виконаємо наступні заміни змінних

$$\bar{v}_1 \rightarrow \bar{v}'_1; \bar{v}_2 \rightarrow \bar{v}'_2; \bar{v}'_1 \rightarrow \bar{v}_1; \bar{v}'_2 \rightarrow \bar{v}_2.$$

Тепер додамо всі знайдені вирази для похідної  $\frac{dH}{dt}$ . Отримаємо:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int \sigma_{12} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \ln \frac{f'_1 f'_2}{f_1 f_2} d\bar{v}_1 d\bar{v}_2 d\bar{v}'_1 d\bar{v}'_2. \quad (2.8.18)$$

Як і будь-яка густина імовірності, коефіцієнт  $\sigma_{12}$  є додатньою величиною.

Завжди додатнім є також добуток  $(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \ln \frac{f'_1 f'_2}{f_1 f_2}$ , оскільки обидва

співмножники (дужка і логарифм) одночасно набувають як додатніх так і від'ємних значень. Звідси випливає, що підінтегральна функція у (2.8.18) при будь-яких значеннях змінних інтегрування більша або рівна нулеві. Як наслідок отримуємо:

$$\frac{dH}{dt} \geq 0. \quad (2.8.19)$$

Отже, ми показали, що з плином часу параметр газової системи  $H$ , визначений співвідношенням (2.8.16), не спадає. Це твердження відповідає за зміст так званої *H-теорема Больцмана*. Як правило він неперервно зростає, досягаючи максимуму, коли інтеграл у правій частині рівняння (2.8.18) перетворюватиметься в нуль. Це можливо тоді коли  $f'_1 f'_2 = f_1 f_2$ , тобто в стані рівноваги. Таким чином, величина  $H$  поводить себе аналогічно як і ентропія системи, а тому її можна ототожнювати з величиною  $S$ . Вперше нерівність (2.8.19) обґрунтував Л. Больцман у 1872 р. Це було значним досягненням статистичної фізики.

Але інтерпретація *H-теорема* Больцмана як доказ II закону термодинаміки – закону зростання ентропії – викликало заперечення ряду фізиків. Лошмідт у 1876 р висунув проти *H-теорема* заперечення, що дістало назву парадокса оборотності. В чому ж полягає цей парадокс? Коли у фазовому просторі у послідовні моменти часу  $t_1, t_2, \dots, t_n$  фіксувати положення фазових точок  $N_1, N_2, \dots, N_n$ , тоді матимемо, що  $N_1 < N_2 < \dots < N_n$ . А потім, коли у момент часу  $t = t_i$  змінимо всі швидкості частинок на протилежні, тоді досліджувана система пройде через ті ж фазові точки, але у зворотній послідовності, тобто  $N_n, N_{n-1}, \dots, N_1$  але тоді  $N_n > N_{n-1} > \dots > N_1$ , що суперечить *H-теоремі*.

Больцман заперечував проти парадокса мікроскопічної оборотності двояким способом:

По-перше, стан газу, що одержується з його природного стану внаслідок заміни швидкостей на протилежні, надзвичайно малоімовірний,

практично в природі такий стан ніколи не реалізується (тут можна відшукати й інші аргументи – неможливість точно зафіксувати координати і швидкості (імпульси) всіх молекул газу).

По-друге, Больцман вказав, що  $H$  - теорема засновується не лише на законах механіки, але й на процесах зіткнення і розсіювання молекул, що мають статистичний характер.

Дійсно, процес обчислення числа зіткнень, що веде до росту функції розподілу, обчислюється за малий проміжок часу, але на протязі якого відбувається величезна кількість зіткнень. В основі розрахунку покладена гіпотеза молекулярного хаосу, згідно якої  $f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)$  не залежить від  $f(\vec{v}_2, \vec{r}, t)$ , причому  $f_1$  і  $f_2$  взяті в одній і тій же точці простору. Але гіпотеза молекулярного хаосу – це суцього статистичний принцип, а тому дійсно доведення  $H$  - теореми має також і статистичний характер. Тому необоротний характер  $H$  - теореми, одержаний з кінетичного рівняння Больцмана, не суперечить оборотному характеру законів механіки. А тому: монотонний ріст  $H$  - функції, що впливає з рівняння Больцмана, виконується лише з переважаючою ймовірністю, але не на 100%.

### 5. Наближення часу релаксації і довжина вільного пробігу

Кінетичне рівняння (2.8.11) знаходить своє практичне застосування в практичних задачах (дифузія, теплопровідність, електропровідність і т. ін.) Але точного розв'язку рівняння Больцмана не має, а тому використовують різні наближення. Великі труднощі під час розв'язку пов'язані з інтегралом, записаним у правій частині рівняння (2.8.11).

Якщо відхилення від рівноваги порівняно невелике, тобто різниця  $|f - f_0|$  – мала, де  $f_0$  – рівноважна функція розподілу. Тоді можна взяти:

$$\left| \frac{\partial f}{\partial t} \right| \sim \frac{|f - f_0|}{\tau},$$

де  $\tau$  – час релаксації, тобто час встановлення в системі стану рівноваги. Тоді замість інтегралу зіткнень в правій частині кінетичного рівняння

Больцмана можна покласти, що  $\Sigma \sim -\frac{f - f_0}{\tau}$ . Тоді:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \text{grad}_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \text{grad}_{\vec{v}} f = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

де  $\tau$  – характерний параметр, що не залежить від часу.

Розглянемо окремий випадок: зовнішні сили відсутні, а розміщення частинок в просторі є однорідним. Але система не рівноважна, бо ще не встановився рівноважний розподіл молекул за швидкостями. Коли систему залишити саму на себе, тоді через деякий час вона переходить в стан

рівноваги. Цей процес реалізується внаслідок величезної кількості зіткнень між молекулами. Тоді рівняння Больцмана матиме вигляд:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2.8.20)$$

Враховуючи те, що  $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$ , перепишемо рівняння (2.8.20) у вигляді

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

розділивши змінні отримаємо

$$\frac{d(f - f_0)}{f - f_0} = -\frac{dt}{\tau},$$

$$\ln(f - f_0) = -\frac{t}{\tau} + \ln C,$$

$$f - f_0 = C(\vec{v})e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.8.21)$$

Невідома функція  $C(\vec{v})$  шукається з початкових умов. З одержаної формули маємо, що  $\tau$  – час релаксації в системі. Дійсно, коли  $t = 0$ ;  $C(\vec{v}) = (f - f_0)_{t=0}$  – це початковий відхил від положення рівноваги в системі;  $\tau$  – час, протягом якого цей відхил зменшиться в «e» разів.

Кількісні оцінки та експеримент показують, що швидкості молекул вирівнюються швидко, після кількох співударів. Тому за порядком величини  $\tau$  у декілька разів більший часу вільного пробігу. Дуже часто можна знехтувати залежністю параметра  $\tau$  від швидкості і для грубої оцінки прирівняти  $\tau$  до середнього часу вільного пробігу молекули (часу від одного до наступного зіткнення). Тоді середня довжина вільного пробігу молекули дорівнюватиме  $\bar{\lambda} = v\tau$ .

## 6. Явища переносу: дифузія, теплопровідність, термодифузія. Рівняння переносу

Рівноважні системи є однорідними у всіх можливих відношеннях, а нерівноважні, навпаки, характерні наявністю різниці температур, тисків, концентрації речовини між різними точками системи і ін. Математично такі різниці можна охарактеризувати відповідними градієнтами: градієнтом температури, тиску, концентрації тощо. Подібні неоднорідності викликають вирівнювання різниць відповідних фізичних величин, що відбувається за рахунок передачі цієї величини від точок, де вона більша, до точок, де вона менша. Таке явище називають явищем переносу, процесом переносу, бо відбувається перенесення певної фізичної величини: теплоти, заряду, імпульсу, числа частинок тощо. Інтенсивність процесів переносу як правило характеризують вектором густини потоку

відповідної величини. Позначимо вектор густини потоку адитивної фізичної величини  $Z$  через  $\vec{j}_Z$ . Напрямок  $\vec{j}_Z$  співпадає в кожній точці з напрямком перенесення величини  $Z$ . Величина вектора  $\vec{j}_Z$  чисельно дорівнює кількості величини  $Z$ , що переноситься за одиницю часу через одиничну площадку, перпендикулярну до напрямку перенесення величини  $Z$ . Якщо  $z_0$  – густина величини  $Z$ , тоді кількість  $Z_V$  всередині об'єму  $V$  дорівнюватиме

$$Z_V = \int_V z_0 dV.$$

В загальному випадку  $Z_V$  змінюється внаслідок двох причин:

1. Через поверхню, що обмежує об'єм  $V$ , витікає чи втікає за одиницю часу певна величина  $Z_Z$ , вона дорівнює  $Z_Z = \oint \vec{j}_Z d\vec{S}$ .

2. Величина  $Z_V$  змінюється внаслідок процесів, що відбуваються всередині об'єму  $V$ . Інтенсивність цих внутрішніх процесів описується за допомогою густини джерел  $q_Z$ , що вказує яка кількість  $Z$  виникає чи зникає за одиницю часу в одиниці об'єму. Отже  $Z_q = \int_V q_Z dV$ .

Тоді маємо

$$\frac{dZ_V}{dt} = -\oint_S \vec{j}_Z d\vec{S} + \int_V q_Z dV.$$

Або, коли перейти до диференціальних співвідношень, то одержимо:

$$\frac{\partial z_0}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_Z + q_Z. \quad (2.8.22)$$

Це рівняння називають *рівнянням балансу для перенесення фізичної величини*. З термодинамічної точки зору важливо, що рівняння балансу (2.8.22) пов'язує потоки із швидкістю зміни термодинамічних параметрів системи.

Дослідні факти вказують на наявність зв'язків між причинами, що викликають потоки, і фізичними величинами, що характеризують інтенсивність таких потоків. Наявність різниці температур викликає перехід теплоти від більш нагрітих областей до менш нагрітих. За наявності невеликих градієнтів передача теплової енергії здійснюється шляхом теплопровідності. Це явище можна описати за допомогою феноменологічного закону Фур'є

$$\vec{j}_q = -\chi \text{grad} T,$$

де  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності, що залежить від властивостей речовини і температури.

Неоднаковість густини речовини в системі викликає перехід частинок у напрямку, протилежному до градієнта густини. В цьому полягає *явище*



дифузії в однорідній за хімічним складом системі. На основі дослідних фактів для явища дифузії було встановлено

$$\vec{j}_N = -D' \text{grad } \rho,$$

де  $\rho$  – густина речовини, а  $D'$  – коефіцієнт дифузії.

З термодинамічної точки зору причиною дифузії логічніше вважати наявність градієнта хімічного потенціалу, а не густини. У випадку газів залежність  $\mu$  від  $\rho$  відома. Для ідеального газу її можна розрахувати через вільну енергію цього газу як  $\mu = (\partial F / \partial N)_{T,V}$ . Якщо використати вираз для розрахунку вільної енергії ідеального газу через статистичну суму у квазікласичному наближенні

$$F = -kNT \ln \frac{Ve \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}{N},$$

тоді

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \frac{V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}{N}$$

або

$$\mu = kT \ln \rho \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad \rho = \frac{N}{V}.$$

Звідки

$$\text{grad } \mu = \frac{kT}{\rho} \text{grad } \rho,$$

де

$$D = \frac{\rho D'}{kT}.$$

Дослід показує, що якщо два або більше явища переносу відбуваються в системі одночасно, то тоді з'являються нові ефекти. Наприклад, за наявності теплопровідності і електропровідності виникає термоелектрика, дифузія і теплопровідність викликають термодифузію.

Математично додаткові ефекти описують шляхом додавання додаткових членів у відповідні термодинамічні співвідношення. Формула

$$\vec{j}_N = -D \text{grad } \mu - \gamma \text{grad } T.$$

Враховує, що потік частинок обумовлений не лише градієнтом хімічного потенціалу (дифузія), але й наявністю різниці температур між різними точками системи (термодифузія).

Термодифузія призводить до того, що у суміші молекул різної маси за наявності градієнта температури створюється різниця концентрацій частинок кожного сорту. Це явище використовують, наприклад, для розділення ізотопів урану.

Основною задачею статистичної теорії нерівноважних процесів є отримання макроскопічних співвідношень, що описують окремі явища, на основі деякої моделі мікроскопічного руху у системі. Розглянемо стаціонарні процеси переносу, коли градієнти відповідних величин підтримуються незмінними. Такі процеси можна описати за допомогою молекулярно-кінетичної теорії.

Розглянемо наближену теорію явищ переносу – теорію переносу в наближенні вільного пробігу. Основне припущення полягає в тому, що, незважаючи на нерівноважність системи, розподіл молекул за швидкостями є маквеллівським, а також існують локальні значення  $T, n, \rho$  і ін.

Нехай, площадка  $dS$  перпендикулярна до  $Ox$ . Тоді потік молекул, що проходить за час  $dt$  через  $dS$ , рівний  $dS\bar{v}n_1dt$ , де  $n_1$  – кількість молекул, що летить до  $dS$ ; коли концентрація молекул  $n$ , тоді їх кількість, що летить до  $dS$ , рівна  $\frac{1}{6}n$ . Отже,

$$dN = \frac{1}{6}n\bar{v}dSdt.$$

Коли матимемо повну рівновагу в системі, тоді потоки молекул вздовж додатнього і від'ємного напрямку вісі  $Ox$  будуть однаковими, і

$$dN = dN_1 - dN_2 = 0.$$

Тепер створимо вздовж  $Ox$  градієнт якої-небудь величини  $R$ . Значення  $R$  на віддалі  $x \in R$ , на віддалі  $x - \bar{\lambda} \in R_1$ , на віддалі  $x + \bar{\lambda} \in R_2$ . Тому що  $\bar{\lambda}$  – середня довжина вільного пробігу молекули, між двома зіткненнями, тоді на віддалі  $x - \bar{\lambda}$  ця величина  $R = R_1$ , а справа від  $x$  на віддалі  $x + \bar{\lambda}$  ця величина  $R = R_2$ . Зіткнення відбувається лише в площадці  $dS$ , внаслідок якого  $R$  змінюється стрибком від  $R_1$  до  $R$ , від  $R$  до  $R_2$ .

Тому, що  $\bar{\lambda}$  – мале, тоді можна прийняти, що вздовж  $Ox$  величина  $R$  змінюватиметься неперервно, а отже швидкість зміни цієї величини вздовж  $Ox$  можна описувати за допомогою градієнту  $\frac{dR}{dx} = \text{grad}_x R$ .

Градієнт – це вектор, чисельно рівний  $\frac{dR}{d\vec{r}}$  і спрямований в напрямі максимального зростання величини  $R(x)$ . Тоді

$$R_1 = R + \bar{\lambda} \frac{dR}{dx}; \quad R_2 = R - \bar{\lambda} \frac{dR}{dx},$$

де  $(R_1 < R < R_2)$ , причому  $\frac{dR}{dx} < 0$ . Тоді

$$dR = R_2 - R_1 = -2\bar{\lambda} \frac{dR}{dx}.$$

Таким чином, потік фізичної величини  $R$  визначатиметься наступним чином:

$$\bar{j}_R = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} \frac{dR}{dx} n\bar{v}. \quad (2.8.23)$$

Це і є загальне рівняння переносу. Знак мінус у рівнянні (2.8.23) показує, що величина  $R$  переноситься у нашому випадку проти напрямку градієнта  $\frac{dR}{dx}$  ( $R$  зростає вздовж додатнього напрямку  $0x$ , а похідна  $\frac{dR}{dx}$  спрямована проти.)

Застосуємо рівняння переносу до деяких фізичних процесів:

А. Перенесення імпульсу (в'язкість).

У рівноважному стані різні частини фази перебувають у спокої одна відносно іншої. Під час їх відносного руху виникають фактори, що намагаються зменшити відносну швидкість  $u$  такого руху, тобто виникають сили гальмування, або в'язкість. Механізм цих сил у газах зводиться до обміну імпульсом впорядкованого руху між різними шарами газу, тобто до впорядкованого переносу імпульсу впорядкованого руху. Тому виникнення сил тертя у рідинах також обумовлено процесом переносу, а саме процесом переносу імпульсу впорядкованого руху молекул.

Нехай газ тече паралельно до площини  $z0y$  і швидкість течії газу залежить від  $x$ . В цьому випадку переноситься імпульс, тобто  $R = mu$ . Зміна імпульсу за одиницю часу – це сила  $F$ . А тому для нашого випадку  $j_R = F$ . Отже,

$$F = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} \frac{\partial(mu)}{\partial x} n\bar{v}. \quad (2.8.24)$$

Згідно закону Ньютона

$$F = -\eta \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (2.8.25)$$

де  $\eta$  – динамічна в'язкість. Знак « $\leftarrow$ » враховує той факт, що сила тертя, яка діє на більш швидкорухомі шари газу, спрямована проти швидкості. Порівнявши (2.8.24) і (2.8.25), одержимо:

$$\eta = \frac{1}{3} nm\bar{\lambda}\bar{v}.$$

Враховуючи те, що  $\rho = nm$  – густина газу, тоді динамічну його в'язкість можна розраховувати з формули

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v}. \quad (2.8.26)$$

Вперше вираз (2.8.26) для динамічної в'язкості був отриманий Дж. Максвеллом у 1860 р.

Оскільки  $n\bar{\lambda} = 1/\sigma$ , а  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ . Отже, для газів можна стверджувати, що динамічна в'язкість не залежить від його густини  $\rho$  та тиску  $p$ , але залежить в основному пропорційно кореню квадратному від температури, якщо не враховувати невелике збільшення, пов'язане із зменшенням поперечного перерізу при збільшенні температури (це підтверджує експеримент). Але при малих тисках, коли  $\bar{\lambda}$  не буде залежати від  $n$  ( $\bar{\lambda}$  – порядку розміру посудини, а також при великих  $n$  (густинах), повинен проявлятися відхил від закону  $\eta \sim \sqrt{T}$ , що дійсно має місце.

Незалежність динамічної в'язкості, тобто сили тертя, від тиску, а отже, від густини газу, на перший погляд виявляється незрозумілим. Справа в тому, що довжина вільного пробігу змінюється обернено пропорційно тиску, а концентрація молекул – прямо пропорційно. Імпульс, що переноситься впорядкованим рухом кожної молекули пропорційний довжині вільного пробігу, тобто обернено пропорційний тиску, виявляється, що результуючий імпульс усіх молекул, віднесений до проміжку часу і об'єму, не залежить від тиску. Цей наслідок підтверджує експеримент. Одиницею динамічної в'язкості є паскаль-секунда:

$$[\eta] = [1 \text{ Па} \cdot \text{с}] = [1 \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2] = [1 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с})]$$

Разом із динамічною в'язкістю використовують також поняття *кінематичної в'язкості*  $\nu$ , що визначається як динамічна в'язкість, віднесена до густини:  $\nu = \eta/\rho$ . Одиницею кінематичної в'язкості є  $[1 \text{ м}^2/\text{с}]$ .

Б. Перенесення енергії (теплопровідність).

У цьому випадку  $R$  – це середня енергія теплового руху, що припадає на одну молекулу. Вона змінна у тому випадку, коли від точки до точки змінюється температура. Нехай, вздовж вісі  $Ox$  існує градієнт температур. Тоді середня енергія молекул буде функцією від  $x$ . Отже,  $R = \varepsilon$ , а потік теплоти позначимо як  $j_R = Q$ . Тоді

$$\frac{dR}{dx} = \frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx},$$

де  $U = \varepsilon N$  – внутрішня енергія газу. Отже,

$$\frac{dU}{dT} = N \frac{d\varepsilon}{dT} = C_V,$$

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{C_V}{N} = mc_V,$$

де  $c_V = C_V / (N_A m)$  – питома теплоємність газу при сталому об’ємі. Отже

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = m c_V \frac{dT}{dx}.$$

Підставляючи отриманий результат у загальне рівняння переносу (2.8.23), отримаємо, що потік теплоти позначений як  $\vec{j}_R = Q$ , розраховуватиметься як:

$$Q = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} m c_V \frac{dT}{dx} n \bar{v}. \quad (2.8.27)$$

або, враховуючи те, що густина газу  $\rho = mn$ , а  $\frac{dT}{dx} = \text{grad}_x T$  у вибраному напрямку вісі  $x$ , маємо, що

$$Q = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} \rho c_V \bar{v} \text{grad}_x T. \quad (2.8.28)$$

Порівнявши отамане співвідношення (2.8.28) із законом Фур’є

$$\vec{j}_q = -\chi \text{grad} T,$$

де  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності, одержимо його значення:

$$\chi = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \rho c_V \bar{v}. \quad (2.8.29)$$

Вчення про теплопровідність почало розвиватись у другій половині XVIII ст. і отримало своє завершення у роботах Ж.Б.Ж Фур’є (1768-1830), який опублікував монографію у 1822 р. під назвою «Аналітична теорія теплоти».

Теплопровідність можна виміряти різними методами. Обираючи для молекули модель твердої кулі, можна  $\bar{\lambda}$  у формулі (2.8.29) подати через радіус  $r_0$  молекули. Решта величин у формулі (2.8.29) вимірюються експериментально, а  $\bar{v}$  за даної температури обраховують з розподілу Максвелла. Тому з цієї формули можна відшукати радіус молекули. Для молекул отримується радіус  $\approx 10^{-10}$  м, причому радіус молекули водню менший за радіус молекули кисню приблизно у півтора рази.

Якщо припустити, що радіуси усіх молекул приблизно однакові, значення  $c_V$  також мало відрізняються для різних газів, головна зміна теплопровідності при фіксованій концентрації  $n$  частинок газу відбувається через відмінності середніх швидкостей  $\bar{v}$ . Завдяки цьому легкі гази володіють значно більшою теплопровідністю, ніж важкі. Це підтверджує дослід. Наприклад, кисень має теплопровідність за нормальних умов  $0,024 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ , водень  $0,176 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . Теплопровідність інших газів також змінюється у відповідності до мас їх молекул або, що те ж саме, їх середньої швидкості  $\bar{v}$ .

Оскільки  $n\bar{\lambda} = 1/\sigma$  не залежить від тиску, а  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$  і також не залежить від тиску, тоді можна стверджувати, що й теплопровідність не залежить від тиску, що непогано підтверджується експериментом, і збільшується приблизно прямо пропорційно кореню квадратному від температури. Тут вживаний вираз «приблизно» оскільки із збільшенням температури поперечний переріз  $\sigma$  ненабагато, але зменшується. Отже,  $n\bar{\lambda} = 1/\sigma$  також збільшується із збільшенням температури за достатньо складним законом, що залежить від характеру взаємодії між молекулами. Для багатоатомних газів необхідно також врахувати деяке зростання  $c_V$  з температурою. Що ж стосується незалежності теплопровідності від тиску, то вона достатньо непогано підтверджується експериментом.

Порівнюючи (2.8.26) і (2.8.28), можна одержати, що:

$$\frac{\chi}{\eta c_V} = 1.$$

Експеримент дає величину для такого співвідношення для одноатомних газів  $\sim 2,5$ , а для багатоатомних газів від 1 до 2,5. Причина такої розбіжності полягає у тому, що розподіл Максвелла не підходить для опису нерівноважних систем. Уточнена теорія дає:

$$\frac{\chi}{\eta c_V} = \frac{9\gamma - 5}{4}, \text{ де } \gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Тоді для одноатомних газів  $\gamma = \frac{5}{3}$  і  $\frac{\chi}{\eta c_V} = \frac{5}{2}$ , а для двохатомних газів  $\gamma = \frac{7}{5}$

і  $\frac{\chi}{\eta c_V} = \frac{19}{10}$ .

В. Перенесення маси (самодифузія).

У цьому випадку у газі існує градієнт концентрації, тобто  $R = n$  і  $\frac{dR}{dx} = \frac{dn}{dx}$ . Тоді вздовж вісі  $Ox$  буде існувати потік речовини. Отже:

$$j_m = mdN = -\frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} \frac{dm}{dx} m.$$

З іншого боку, згідно закону Фур'є одержимо,

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx},$$

де

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} \quad (2.8.30)$$

– коефіцієнт дифузії. Рівняння (2.8.30) називають рівнянням Фіка.

При фіксованій температурі середня швидкість молекул газу  $\bar{v}$  є теж сталою, а  $\bar{\lambda} \sim 1/p$ . Отже, при сталій температурі  $D \sim 1/p$ . З іншого боку, при сталому тиску  $\bar{\lambda} \sim T$ , а  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ . Тоді, при сталому тиску  $D \sim T^{3/2}$ . Ці наслідки були ретельно перевірені експериментально. Співвідношення  $D \sim 1/p$ , зручніше записати у вигляді  $Dp = \text{const}$ , виконується у достатньо широкому діапазоні тисків для недуже густих газів з точністю до декілька десятків відсотка. У залежності від температури  $D$  зростає дещо швидше ніж  $\sim T^{3/2}$ . Це пояснюється тим, що при зростанні температури ненабагато але зменшується поперечний переріз, що призводить до додаткового збільшення довжини вільного пробігу молекул.

Коефіцієнт дифузії для кисню і азоту у повітрі за нормальних умов має порядок  $10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ , якщо врахувати, що для них  $\bar{\lambda} \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ ,  $\bar{v} \sim 500 \text{ м/с}$ .

Порівнюючи рівняння (2.8.26), (2.8.29) і (2.8.30) легко одержати зв'язок між коефіцієнтами в'язкості  $\eta$ , теплопровідності  $\chi$  і дифузії  $D$ , а саме:

$$\chi = \eta c_V$$

$$D = \eta / \rho = \chi / (c_V \rho),$$

де  $c_V$  – питома теплоємність при сталому об'ємі;  $\rho$  – густина речовини.

Наявність такого зв'язку між коефіцієнтами процесів переносу обумовлено однаковістю фізичної природи таких процесів і тим, що всі їх можна описати за допомогою однакових рівнянь типу (2.8.33).

## 7. Основні завдання термодинаміки необоротних процесів. Співвідношення взаємності Онзагера. Виробництво ентропії

Процеси переносу є необоротними. Але загальне рівняння переносу (2.8.23) має феноменологічний характер. Механізм, що забезпечує перенос, необхідно розглядати лише для обрахунку відповідного коефіцієнту переносу. Основна задача термодинаміки необоротних процесів полягає у вивченні феноменологічних законів необоротних процесів, при цьому не обговорюються внутрішні механізми таких процесів. Феноменологічні рівняння, за допомогою яких можна описати розглянуті вище процеси переносу тепла – теплопровідність, маси (концентрації або густини) – самодифузія та імпульсу (енергії) – в'язкість, мають наступний вигляд:

$$j_q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}; \quad (2.8.31)$$

$$j_n = -D \frac{\partial n}{\partial x}; \quad (2.8.32)$$

$$j_{mi} = -\eta \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (2.8.33)$$

Бажано до цих рівнянь для подальшого застосування додати ще й закон Ома у диференціальній формі

$$j = -\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (2.8.34)$$

де  $j$  – густина струму;  $\gamma$  – електропровідність;  $\varphi$  – потенціал електричного поля;  $-\partial\varphi/\partial x$  – напруженість електричного поля. Таким чином, закон Ома (2.8.34) є також рівнянням переносу для електричного заряду.

Всі ці рівняння записані для однієї компоненти потоку вздовж вісі  $Ox$ . Аналогічні рівняння справджуються відносно двох інших осей  $Oy$  і  $Oz$ , оскільки потоки є векторними величинами.

Загальною рисою цих рівнянь є те, що вони описують потік деякої фізичної величини, розташованої у лівій частині рівняння, який, у свою чергу, виникає за рахунок відповідної рухомої «сили», розташованої у правій частині рівняння. Ця сила є градієнтом деякої величини. Всі рівняння для потоку мають форму

$$J = LX,$$

де  $J$  – потік величини;  $X$  – узагальнена сила, що утворює потік;  $L$  – коефіцієнт пропорційності.

В розглянутих нами випадках кожний потік обумовлювався лише однією рухомою силою. Але, наприклад, під час термодифузії потік молекул обумовлюється двома силами: градієнтом густини і градієнтом температури. Тому у загальному випадку вираз для сумарного потоку  $J_i$  матиме вигляд

$$J_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \dots = \sum_j L_{ij}X_j, \quad (2.8.35)$$

де індекс  $i$  вказує на номер сорту потоків, а індекс  $j$  – сорту рухомої сили. Кількість таких рівнянь дорівнює кількості потоків.

Рівняння (2.8.35) називають лінійними феноменологічними рівняннями термодинаміки необоротних процесів, а коефіцієнти  $L_{ij}$  – *коефіцієнтами Онзагера*. Коефіцієнт  $L_{ij}$  пов'язує потік  $J_i$  з його рухомою силою. Коефіцієнти  $L_{ij}$  коли  $i \neq j$  пов'язують між собою різні потоки і сили. Їх називають коефіцієнтами зв'язку.

В статистичній термодинаміці доводиться, що коефіцієнти  $L_{ij}$  не є повністю незалежними. Між ними існує співвідношення, а саме

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (2.8.36)$$

що називають співвідношеннями Онзагера.



Іншим важливим положенням термодинаміки нерівноважний процесів є формула для виробництва ентропії, яку ми теж запишемо без доведення:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{вир}} = J_1 X_1 + J_2 X_2 + \dots = \sum_i J_i X_i, \quad (2.8.37)$$

де  $(dS/dt)_{\text{вир}}$  – швидкість виробництва ентропії, віднесеної до об'єму, тобто швидкість виробництва густини ентропії. Таким чином, потоки  $J_i$  і сили  $X_i$  не можуть бути обраними як завгодно. Вони повинні бути такими, щоб виконувалась рівність (2.8.37).

Під час вибору потоків і рухомих сил необхідно, безумовно, забезпечити однаковість розмірностей в обох частинах рівняння (2.8.37), тобто повинно виконуватись наступне співвідношення між розмірностями:

$$\frac{[S]}{[L]^3 [t]} = [J] \cdot [X], \quad (2.8.38)$$

Тут  $[L]$ ,  $[t]$  і  $[S] = [U]/[T]$  – розмірності довжини, часу і ентропії, а  $[U]$  і  $[T]$  – розмірності енергії і температури. Звідки, наприклад, можна зробити висновок, що в рівнянні (2.8.31) неможна обрати величини  $j_q$  і  $\partial T/\partial x$  обрати у якості потоку  $J_q$  і рухомої сили  $X_q = -\partial T/\partial x$ , оскільки у цьому випадку

$$[J_q] \cdot [X_q] = [U] \cdot [T] / ([L]^3 \cdot [t]),$$

що не відповідає розмірності лівої частини (2.8.38). Зрозуміло, що якщо в якості потоку обрати  $J_q$ , то тоді в якості рухомої сили необхідно обрати  $X_q = -(1/T^2)(\partial T/\partial x)$ . Так само, звичайно, можна у якості потоку обрати  $J = J_q/T$ , тоді в якості рухомої сили необхідно обрати  $X = -(1/T)(\partial T/\partial x)$ .

Аналогічно можна стверджувати, що у рівнянні (2.8.34), якщо густина електричного струму дорівнюватиме  $j = J$  і виступатиме у якості потоку, то тоді неможна за рухому силу обрати величину  $X = -\partial\phi/\partial x$ , оскільки щодо перевірки розмірностей матимемо невідповідність із рівністю (2.8.38), а саме:

$$[j] \cdot [\partial\phi/\partial x] = [U] / ([L]^3 \cdot [t]).$$

Тому рухомою силою відносно густини струму  $j$  буде величина  $X = -(1/T)(\partial\phi/\partial x)$ .

Враховуючи все вище перелічене, можна стверджувати, що у тепловому потоці ентропія утворюється за законом

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{вир}} = j_q \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = -\frac{j_q}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.8.39)$$

Перевіримо це прямим розрахунком. Розглянемо циліндр, площа поперечного перерізу якого  $A$ , а довжина  $L$  (рис. 2.15). Бічні поверхні циліндра ізолювані, а основи перебувають при різних температурах  $T_1$  і  $T_2$ , причому  $T_1 > T_2$ .

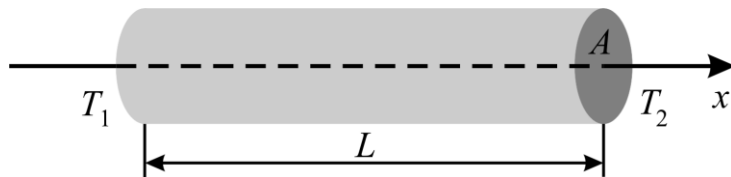


Рис. 2.15

Якщо така умова реалізується, тоді вздовж циліндра спостерігатиметься плин теплового потоку

$$J_q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.8.40)$$

або

$$J_q = -\chi \frac{T_1 - T_2}{L}. \quad (2.8.41)$$

Потік ентропії у цьому випадку визначатиметься як

$$J_s = \frac{J_q}{T} = -\frac{\chi}{T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2.8.42)$$

Оскільки  $\partial T / \partial x = \text{const}$ , з формули (2.8.42) безпосередньо видно, що у напрямку потоку густина потоку ентропії збільшується, оскільки  $T$  зменшується. Отже, на своєму шляху потік виробляє ентропію. Ентропія, що виробляється на ділянці шляху  $dx$  за 1 с, дорівнюватиме

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_{\text{вир}} dx = A [J_s(x+dx) - J_s(x)] = AJ_q \left[ \left( \frac{1}{T} \right)_{x+dx} - \left( \frac{1}{T} \right)_x \right] = AJ_q \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{T} \right) dx.$$

Отже, швидкість виробництва густини ентропії

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_{\text{вир}} = -\frac{J_q}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.8.43)$$

що співпадає з (2.8.39). Ентропія, що вироблятиметься за 1 с у всьому розглядуваному об'ємі, дорівнюватиме

$$(\Delta S)_{\text{вир}} = A [J_s(L) - J_s(0)] = AJ_q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2.8.44)$$

Враховуючи аналіз процесу виробництва ентропії у тепловому потоці, можна говорити й про вид рухомої сили для густини  $j$  електричного струму та стверджувати, що швидкість виробництва густини ентропії під час проходження електричного струму описуватиметься за допомогою формули

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{вир}} = -\frac{j}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (2.8.45)$$

Перевіримо це за допомогою безпосереднього розрахунку. За *законом Джоуля-Ленца*, внаслідок проходження струму  $I$  вздовж провідника (рис. 2.16)

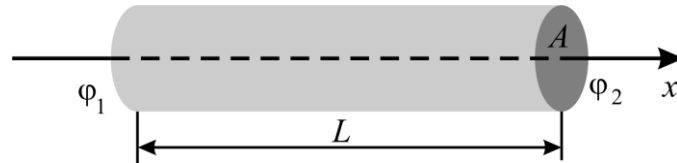


Рис. 2.16

у ньому виділятиметься за 1 с кількість тепла

$$Q = I^2 R = j^2 A^2 \frac{L}{A\gamma}, \quad (2.8.46)$$

де  $R = L/(A\gamma)$  – опір провідника. Отже, густина потоку тепла у провіднику за 1 с дорівнюватиме

$$\left(\frac{\delta Q}{dVdt}\right)_{\text{вир}} = \frac{Q}{LA} = \frac{j^2}{\gamma} = -j \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (2.8.47)$$

де враховано, що  $j = -\gamma \partial \phi / \partial x$ . Тому швидкість виробництва густини ентропії дорівнюватиме

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{вир}} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{dVdt}\right)_{\text{вир}} = -\frac{j}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (2.8.48)$$

що співпадає з (2.8.45).

## 8. Рівняння для термоелектричних явищ. Ефекти Зеєбека, Пельтьє, Томсона. Термопара

Розглянемо більш складні явища, що враховують наявність зв'язаних між собою потоків. Для початку проаналізуємо зв'язані між собою потоки густини електричного струму й теплоти. Запишемо у відповідності до (2.8.35) потік електронів і теплоти у наступному вигляді:

$$J_q = -L_{qq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{qe} \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (2.8.49)$$

$$j = -L_{eq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{ee} \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (2.8.50)$$

Для незв'язаних між собою потоків тепло - і електропровідності ці рівняння набувають наступного вигляду:

$$J_q = -L_{qq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.8.51)$$

$$j = -L_{ee} \frac{1}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (2.8.52)$$

Їх порівняння з (2.8.31) та (2.8.34) вказує на те, що

$$\chi = \frac{L_{qq}}{T^2}, \quad (2.8.53)$$

$$\gamma = \frac{L_{ee}}{T}. \quad (2.8.54)$$

За допомогою цих співвідношень встановлюється зв'язок величин  $L_{qq}$  і  $L_{ee}$  із теплопровідністю і електропровідністю.

Розглянемо випадок, коли електричний струм відсутній ( $j=0$ ). Рівняння (2.8.50) набуватиме вигляду

$$0 = -L_{eq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{ee} \frac{1}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (2.8.55)$$

звідки

$$\frac{(\partial \varphi / \partial x)_{j=0}}{(\partial T / \partial x)_{j=0}} = -\frac{L_{eq}}{L_{ee} T}, \quad (2.8.56)$$

враховуючи співвідношення,

$$\frac{(\partial \varphi / \partial x)_{j=0}}{(\partial T / \partial x)_{j=0}} = \left( \frac{\partial \varphi / \partial x}{\partial T / \partial x} \right)_{j=0} = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{j=0}, \quad (2.8.57)$$

рівність (2.8.56) можна записати у вигляді

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{j=0} = -\frac{L_{eq}}{L_{ee} T}. \quad (2.8.58)$$

Це означає, що за наявності градієнта температур у відсутності електричного струму виникає різниця потенціалів. Або інакше, градієнт температур є причиною виникнення електричного поля. Цей ефект називають *ефектом Зеєбека*. Величину

$$\varepsilon_T = -\left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{j=0} = \frac{L_{eq}}{L_{ee} T}. \quad (2.8.59)$$

називають термоелектрорушійною силою.

Якщо перетворити  $\partial \varphi / \partial x$ , враховуючи що  $j=0$ , через  $\partial T / \partial x$  у відповідності до (2.8.50) і підставити отриманий вираз у (2.8.49), тоді отримаємо

$$J_q = -L_{qq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{L_{eq}^2}{L_{ee}} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{-L_{qq} L_{ee} + L_{eq}^2}{L_{ee}} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x},$$

де  $L_{eq} = L_{qe}$ . Величина

$$\chi_T = \frac{L_{qq}L_{ee} - L_{eq}^2}{L_{ee}T^2} \quad (2.8.60)$$

являє собою теплопровідність у системі зв'язаних між собою електричного струму і теплового потоку. З (2.8.59) можна відшукати

$$L_{eq} = \varepsilon_T L_{ee} T = \varepsilon_T T^2 \gamma, \quad (2.8.61)$$

де враховано рівність (2.8.54). Якщо врахувати (2.8.53), (2.8.60) і (2.8.61) тоді рівняння (2.8.49) і (2.8.50) набудуть вигляду

$$J_q = -(\chi_T + \varepsilon_T^2 \gamma T) \frac{\partial T}{\partial x} - \varepsilon_T \gamma T \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (2.8.62)$$

$$j = -\varepsilon_T \gamma \frac{\partial T}{\partial x} - \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (2.8.63)$$

Якщо виключити  $\partial \varphi / \partial x$  з (2.8.62) за допомогою (2.8.63), тоді отримаємо співвідношення для теплового потоку:

$$J_q = -\chi_T \frac{\partial T}{\partial x} + j \varepsilon_T T. \quad (2.8.64)$$

Тепер розглянемо явища на границі між двома різними провідниками (рис. 2.17), що перебувають в ізотермічних умовах.

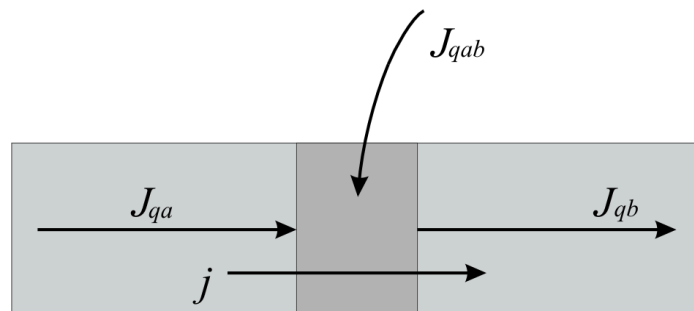


Рис. 2.17

Якщо обидва провідника матимуть однакову температуру, тобто  $\partial T / \partial x = 0$ , тоді через границю протікатиме струм густиною  $j = -\gamma(\partial \varphi / \partial x)$ .

Теплові потоки по різні боки переходу виявляються неоднаковими. Враховуючи рівняння (2.8.64), вони визначатимуться відповідно як

$$J_{qa} = -j \varepsilon_{Ta} T, \quad (2.8.65)$$

$$J_{qb} = -j \varepsilon_{Tb} T. \quad (2.8.66)$$

Оскільки кількість теплоти, що надходить до переходу і кількість теплоти, що йде від нього є різними, тому на переході відбувається або поглинання, або виділення тепла. Таким чином, під час походження електричного струму крізь перехід між різними провідниками відбувається або охолодження, або нагрівання переходу. Таке явище називають *ефектом Пельтьє*. Температура переходу в ізотермічних умовах

підтримується сталою за рахунок обміну теплом з оточуючим середовищем.

Потужність тепла, що виділяється або поглинається на переході дорівнює

$$J_{qab} = A(J_{qb} - J_{qa}) = AT(\varepsilon_{Tb} - \varepsilon_{Ta})j = A\pi_{ab}j, \quad (2.8.67)$$

де

$$\pi_{ab} = T(\varepsilon_{Tb} - \varepsilon_{Ta}) \quad (2.8.68)$$

– коефіцієнт Пельтьє.

Розглянемо інший випадок. Нехай буде незмінним градієнт температури вздовж провідника, в якому існує електричний струм (рис. 2.18).

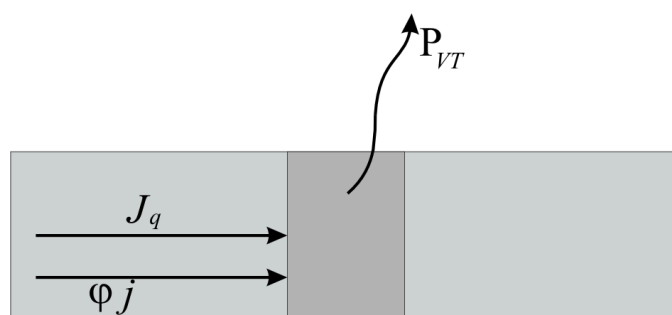


Рис. 2.18

Потік енергії  $J_E$  вздовж провідника складатиметься з теплового потоку  $J_q$ , згідно (2.8.64), й потоку енергії  $\phi j$ , пов'язаного з рухом електричних зарядів в середині провідника. Отже, повний потік енергії дорівнюватиме:

$$J_E = J_q + \phi j = -\chi_T \frac{\partial T}{\partial x} + j(\varepsilon_T T + \phi). \quad (2.8.69)$$

Розглянемо циліндричний шар провідника товщиною  $dx$  (рис. 2.18). Енергія, що виділятиметься в прошарку виникатиме за рахунок різниці потоків енергії крізь поверхні, що обмежують цей циліндричний шар провідника. Отже, в такому прошарку за 1 с виділятиметься енергія

$$\frac{\delta Q}{dT} = A[J_E(x+dx) - J_E(x)] = A \frac{\partial J_E}{\partial x} dx, \quad (2.8.70)$$

де  $A$  – площа поперечного перерізу провідника. Підставляючи в отриману рівність  $J_E$  з (2.8.69), остаточно отримаємо для густини потужності, що виділятиметься в провіднику внаслідок проходження вздовж нього електричного струму, наступний вираз:

$$P_V = \frac{\delta Q}{A dx dT} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \chi_T \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Tj \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{j^2}{\gamma}, \quad (2.8.71)$$

де  $\partial \phi / \partial x = -j / \gamma$ .

Останній доданок, правої частини рівності (2.8.71) – це кількість теплоти, що виділятиметься у провіднику, за законом Джоуля-Ленца,

внаслідок проходження крізь нього електричного струму. Знак мінус означає, що тепло виділятиметься розглядуваною системою. Перший доданок враховує плин теплоти, що не залежить від електричного струму. Існування проміжного, другого доданку у рівності, вказує на те, що за рахунок наявності градієнта температур у провіднику окрім джоулевого тепла виділятиметься або поглинатиметься додаткова кількість тепла, яку називають *теплотою Томсона*. Якщо врахувати співвідношення (2.8.69), тоді можна отримати *потужність теплоти Томсона*:

$$P_{VT} = Tj \frac{\partial \phi}{\partial x} = Tj \frac{\partial \phi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \tau j \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.8.72)$$

де  $\tau = T \frac{\partial \phi}{\partial T}$  – коефіцієнт Томсона.

Виділення або поглинання теплоти додаткової до джоулевого тепла внаслідок проходження крізь провідник електричного струму, за наявності в ньому градієнта температур, називають *ефектом Томсона*.

Розглянемо розімкнене коло, що складається з двох різних за хімічним складом провідників, перехід між якими підтримують під різними температурами  $T_1$  і  $T_2$  (рис. 2.19). Наявність однакового градієнта температур в провідниках зумовлюватиме прояв в них ефекту Зеебека, тобто виникнення в кожному з них різниці потенціалів.

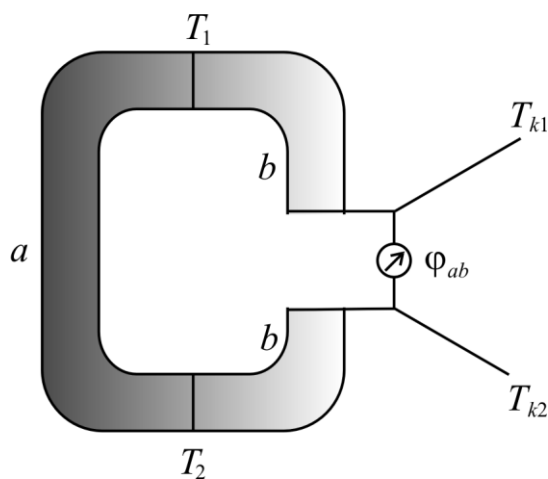


Рис. 2.19

Комбінація двох ефектів Зеебека на різних провідниках обумовлюватиме виникнення електрорушійної сили в колі. Різниця потенціалів  $\phi_{ab}$ , згідно формули (2.8.59), дорівнюватиме

$$-\phi_{ab} = \int_{T_{k1}}^{T_1} \mathcal{E}_{Tb} dT + \int_{T_1}^{T_2} \mathcal{E}_{Ta} dT + \int_{T_2}^{T_{k2}} \mathcal{E}_{Tb} dT, \quad (2.8.73)$$

де  $T_{k1}$  і  $T_{k2}$  – температура кінців провідників, між якими змінюється різниця потенціалів  $\phi_{ab}$ . Коли  $T_{k1} = T_{k2}$  (2.8.73) набуває вигляду

$$-\phi_{ab} = \int_{T_1}^{T_2} (\mathcal{E}_{Ta} - \mathcal{E}_{Tb}) dT. \quad (2.8.74)$$

Якщо  $(T_2 - T_1) \rightarrow 0$  К, тоді

$$\frac{d\varphi_{ab}}{dT} = \varepsilon_{Tb} - \varepsilon_{Ta} = \alpha_{ab}(T),$$

де  $\alpha_{ab}(T)$  – коефіцієнт Зеєбека. За допомогою (2.8.68)  $\alpha_{ab}(T)$  можна подати через коефіцієнт Пельтьє:

$$\alpha_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T}.$$

Формула (2.8.74) однозначно пов'язує температури  $T_1, T_2$  з різницею потенціалів  $\varphi_{ab}$ . Тому, обираючи в якості початку відліку температуру  $T_2$  ми зводимо вимірювання інших температур до вимірювання різниці потенціалів. Тому термопари вважають дуже зручним засобом вимірювання температур.

*Запитання для самоперевірки:*

1. Записати рівняння, яке описує зміну густини зображуючих точок у шестивимірному фазовому просторі.
2. Який загальний вигляд кінетичного рівняння для нерівноважних систем?
3. Що характеризує диференціальний ефективний переріз розсіювання?
4. Який вираз називають інтегралом зіткнень?
5. Наведіть одне з формулювань принципу детальної рівноваги.
6. Записати кінетичне рівняння Больцмана. Який його фізичний зміст?
7. Як можна інтерпретувати  $H$ - теорему Больцмана?
8. Поясніть парадокс мікроскопічної оборотності.
9. Поясніть явище дифузії в однорідній за хімічним складом системі.
10. Поясніть явище термодифузії.
11. Запишіть загальне рівняння переносу. Який його фізичний зміст?
12. Чим обумовлено виникнення сил тертя у рідинах?
13. Запишіть формулу Максвелла для динамічної в'язкості.
14. Як пояснити незалежність динамічної в'язкості (сили тертя) від тиску в газі?
15. Охарактеризуйте термін кінематичної в'язкості.
16. Фізичний зміст коефіцієнту теплопровідності.
17. Як і чому відрізняються теплопровідності різних газів при фіксованій концентрації частинок?
18. Запишіть зв'язок між коефіцієнтами в'язкості, теплопровідності і дифузії.
19. Які ви знаєте коефіцієнти Онзагера?
20. Перерахуйте термоелектричні явища.
21. Що виникає за наявності градієнта температур у відсутності електричного струму?
22. Що називають термоелектрорушійною силою?
23. Яке явище називають ефектом Пельтьє, фізичний зміст коефіцієнту Пельтьє?
24. Що називають ефектом Томсона?
25. Опишіть ефект Зеєбека.
26. Запишіть зв'язок коефіцієнт Зеєбека і коефіцієнта Пельтьє.
27. Який принцип роботи термопари?



## Практикум розв'язування задач зі статистичної фізики

### 1. Фазовий простір. Канонічний розподіл Гіббса

$6N$ -вимірний простір всіх узагальнених координат і узагальнених імпульсів системи називається *фазовим простором*. Елемент об'єму у фазовому просторі аналогічно реальному простору дорівнює добутку елементарних змін координат:

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i = dq dp. \quad (1)$$

Об'єм фазового простору, який відповідає даному макростану системи визначається граничними значеннями  $q, p$ :

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int_{q_{1\min}}^{q_{1\max}} \dots \int_{p_{3N\min}}^{p_{3N\max}} \dots dp_{3N}. \quad (2)$$

Число квантових мікростанів в даному макростані (статистична вага макростану) з врахуванням нерозрізненості тотожних частинок:

$$\Omega_{\kappa\epsilon} = \frac{\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (3)$$

Канонічний розподіл Гіббса в квантовій системі (ймовірність реалізації підсистемою енергії  $\epsilon$ ):

$$W(\epsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \Omega_{\Pi}(\epsilon). \quad (4)$$

де  $Z = \sum_{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \Omega_{\Pi}(\epsilon)$  – статистична сума.

В класичному випадку ймовірність  $dW(\epsilon)$  реалізації стану системи в інтервалі енергій  $[\epsilon; \epsilon + d\epsilon]$ :

$$dW(\epsilon) = \frac{1}{I} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\Gamma(\epsilon), \quad (5)$$

де  $I = \int e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\Gamma(\epsilon)$  – статистичний інтеграл. Тоді густина фазових точок (густина імовірності):

$$\rho(\epsilon) = \frac{dW(\epsilon)}{d\Gamma(\epsilon)} = \frac{1}{I} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}. \quad (6)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 2.1.** У об'ємі  $V$  поміщені  $N$  частинок ідеального газу, які описуються мікроканонічним розподілом з енергією  $E$ . Обчислити для цієї системи фазовий об'єм  $\Gamma$ , ентропію  $S$  і температуру  $T$ .

**Розв'язок:**

Енергія системи:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m},$$

тоді граничне значення імпульсу молекули:  $p_i^2 \leq 2mE$ . Фазовий об'єм:

$$\begin{aligned} \Gamma(E, V) &= \int \dots \int \prod_{i=1}^N (dV_i d\vec{p}_i) = \\ &= \prod_{i=1}^N \left( \int_0^V dV_i \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\sqrt{2mE}} p_i^2 \sin \theta_i dp_i d\theta_i d\varphi_i \right) = V^N \left( 4\pi \int_0^{\sqrt{2mE}} p_i^2 dp_i \right)^N = \\ &= \left( \frac{8\pi\sqrt{2m}^{3/2}}{3} \right)^N V^N E^{\frac{3N}{2}} = A_N V^N E^{\frac{3N}{2}}, \end{aligned}$$

де  $A_N = \left( \frac{8\pi\sqrt{2m}^{3/2}}{3} \right)^N$  – константа. Тоді статистична вага:

$$\Omega(E, V) = \frac{\Gamma}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{A_N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} V^N E^{\frac{3N}{2}} = B_N V^N E^{\frac{3N}{2}},$$

де  $B_N = \frac{\left( \frac{8\pi\sqrt{2m}^{3/2}}{3} \right)^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}$  – константа.

За означенням ентропії

$$S = k \ln \Omega(E, V) = k \ln B_N + kN \ln V + \frac{3N}{2} k \ln E,$$

Температура визначається співвідношенням:

$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{2E}{3Nk}.$$

**Відповідь:**  $\Gamma = A_N V^N E^{\frac{3N}{2}}$ ;  $S = k \ln B_N + kN \ln V + \frac{3N}{2} k \ln E$ ;

$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{2E}{3Nk},$$

$$\text{де } A_N = \left( \frac{8\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{3} \right)^N, B_N = \frac{\left( \frac{8\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{3} \right)^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

**Приклад 2.2.** Записати в класичному наближенні розподіл Гіббса за енергіями для лінійного гармонічного осцилятора і обчислити середнє значення його енергії.

**Розв'язок:**

В класичному наближенні розподіл Гіббса по енергіях

$$dW(\varepsilon) = \frac{1}{I} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon),$$

$$\text{де } I = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon), \text{ а } d\Gamma(\varepsilon) = \frac{d\varepsilon}{\nu}.$$

Тоді статистичний інтеграл

$$I = \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma(\varepsilon) = \frac{1}{\nu} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \frac{kT}{\nu}.$$

Відповідно розподіл Гіббса за енергіями

$$dW(\varepsilon) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon,$$

а середня енергія лінійного гармонічного осцилятора

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = kT.$$

$$\text{Відповідь: } dW(\varepsilon) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon; \bar{\varepsilon} = kT.$$

**Задачі для розв'язку:**

**2.1** Визначити фазову траєкторію для частинки масою  $m$ , що рухається за інерцією із швидкістю  $v_0$ .

**Відповідь:**  $p = mv_0$  – пряма, паралельна осі  $q$ .

**2.2** Визначити фазові траєкторії: 1) для вільної частинки за наявності сили тертя пропорційної швидкості; 2) для лінійного осцилятора з малим тертям.

Вказівка. У другому випадку скористатися рівнянням руху лінійного осцилятора:

$$\ddot{q} + \frac{\mu}{m} \dot{q} + \omega_0^2 q = 0,$$

де  $\mu$  – коефіцієнт опору середовища,  $m$ —маса,  $\omega_0$  – власна частота осцилятора.

**Відповідь:** 1)  $q = -\frac{p}{\mu} + (q_0 + \frac{p_0}{\mu})$  – пряма з кутовим коефіцієнтом  $-\frac{1}{\mu}$ .

$$2) \frac{q^2}{a^2} e^{\frac{\mu}{m}t} + \left( \frac{p + \frac{\mu}{2}q}{am\omega} \right)^2 e^{\frac{\mu}{m}t} = 1 \quad - \quad \text{еліптична спіраль}; \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\mu^2}{4m^2}};$$

коефіцієнт  $a$  визначається початковими умовами.

**2.3** Визначити фазову траєкторію для частинки масою  $m$  з електричним зарядом  $-e$ , яка рухається під дією кулонівської сили тяжіння до нерухомого заряду  $+e_1$ . Початкова відстань між зарядами  $r_0$  і початкова швидкість частинки  $v_0 = 0$ .

**Відповідь:**  $p = \pm \sqrt{2mee_1 \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)}$ , де «+» відповідає руху заряду до  $+e_1$

**2.4** Отримати фазові траєкторії одновимірного руху матеріальних точок в полі сили тяжіння з прискоренням  $g$  і проілюструвати справедливість теореми Ліувілля.

**Відповідь:** фазові траєкторії являють собою параболи з вершиною на осі  $q$ :  $p^2 - p_0^2 = 2m^2 g(q - q_0)$ . Об'єм, який займали фазові точки, що мали при  $t_0=0$  координати в інтервалі  $(q_0 \div q_0 + \Delta q_0)$  і  $(p_0 \div p_0 + \Delta p_0)$  зберігається ( $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_0$ ). Це рівносильне збереженню фазової густини (теорема Ліувілля).

**2.5** Перевірити справедливість теореми Ліувілля для матеріальних точок маси  $m$ , що рухаються за інерцією.

**Відповідь:**  $\Delta\Gamma_0 = \Delta\Gamma$ .

**2.6** Перевірити справедливість теореми Ліувілля для наступних трьох лінійних гармонічних осциляторів:

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} \cos \omega t; \quad x_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon + \Delta\varepsilon}{m\omega^2}} \cos \omega t; \quad x_3 = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} \cos(\omega t + \delta);$$

$$p_1 = -\sqrt{2m\varepsilon} \sin \omega t; \quad p_2 = -\sqrt{2m(\varepsilon + \Delta\varepsilon)} \sin \omega t; \quad p_3 = -\sqrt{2m\varepsilon} \sin(\omega t + \delta).$$

**Відповідь:**  $\Delta\Gamma_t = \frac{1}{2} |p_1x_2 - x_1p_2 + p_2x_3 - x_2p_3 + p_3x_1 - x_3p_1| =$   
 $= \frac{1}{\omega} [\varepsilon - \sqrt{\varepsilon(\varepsilon + \Delta\varepsilon)}] \sin \delta = \text{const}.$

**2.7** Для лінійного гармонійного осцилятора енергією  $\varepsilon$  обчислити фазовий об'єм  $\Gamma$ , обмежений гіперповерхнею енергії. Оцінити об'єм елементарної фазової комірки, використовуючи формулу енергетичного спектру

$$\varepsilon_n = h\nu(n + \frac{1}{2}),$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$

**Відповідь:**  $\Gamma(\varepsilon) = \pi ab = \varepsilon / \nu.$

**2.8** Обчислити фазовий об'єм  $\Gamma$  для релятивістської частинки масою спокою  $m_0$ , рухається в об'ємі  $V$  і має енергію  $\varepsilon$ .

**Відповідь:**  $\Gamma(\varepsilon) = \frac{4}{3} \pi V \left( \frac{\varepsilon^2}{c^2} - m_0^2 c^2 \right)^{\frac{3}{2}}$ , де  $c$  – швидкість світла у вакуумі.

**2.9** Відшукати кількість мікростанів  $\Omega(\varepsilon)$  з енергією  $\varepsilon$  в інтервалі  $\varepsilon \dots \varepsilon + d\varepsilon$  для частинки газу, енергія якої пов'язана з імпульсом співвідношенням  $\varepsilon = cp$  (де  $c$  — швидкість світла у вакуумі).

**Відповідь:**  $d\Omega(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^s c^s} V^{\frac{s}{3}} \varepsilon^{s-1} d\varepsilon$ , де  $s$  – кількість ступенів вільності.

**2.10** Для системи  $N$  незалежних лінійних осциляторів з енергією  $E$  справедливий мікроканонічний розподіл. Обчислити для цієї системи фазовий об'єм, ентропію і температуру.

**Відповідь:**  $\Gamma(E) = A_N E^N$ , де  $A_N$  – стала;  $S = k \ln B_N + kN \ln E$ , де  $B_N$  – стала,  $T = \frac{E}{Nk}$ .

**2.11** Записати в класичному наближенні розподіл Гіббса по енергіях для лінійного гармонійного осцилятора і обчислити середнє значення його енергії.

**Відповідь:**  $dW(\varepsilon) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon$ ;  $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = kT$ .

**2.12** Ідеальний газ, що складається з  $N$  частинок, знаходиться в термостаті з температурою  $T$ . Знайти ймовірність того, що газ має задане значення енергії з інтервалу  $E \dots E + dE$ .

**Відповідь:** 
$$dW(\varepsilon) = \frac{1}{\left(\frac{3}{2}N - 1\right)!} \left(\frac{E}{kT}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{dE}{E}.$$

**2.13** 329. Знайти положення  $E_{ii}$ , ширину  $\Delta E$ , відношення  $\Delta E/E_{ii}$  та висоту  $\rho_{\max}$  максимуму густини ймовірності  $\rho(E)$  канонічного розподілу Гіббса для системи з великим числом незваємодіючих частинок  $N$ .

**Відповідь:** 
$$E_{ii} = \left(\frac{3}{2}N - 1\right)kT, \quad \Delta E \approx 2\sqrt{2} \left(\frac{3}{2}N - 1\right)^{\frac{1}{2}} E_{ii}, \quad \frac{\Delta E}{E_{ii}} \approx \frac{4}{\sqrt{3N}},$$

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

Використали формулу Стірлінга  $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$ .

**2.14** Показати, що канонічний розподіл Гіббса для систем з дуже великим числом частинок ( $N \rightarrow \infty$ ) переходить в мікροканонічний.

**2.15** Показати, що для системи з великим числом - незваємодіючих частинок  $N$  найбільш ймовірна енергія  $E_{ii}$  співпадає з середньою енергією системи.

**Відповідь:** 
$$E_{ii} = \left(\frac{f}{2}N - 1\right)kT \approx \frac{f}{2}NkT, \quad \bar{E} = \frac{f}{2}NkT, \quad \text{де } f - \text{кількість ступенів вільності однієї частинки.}$$

**2.16** Використовуючи канонічний розподіл Гіббса отримати розподіл Максвела за енергіями для молекул ідеального газу.

**2.17** Відшукати ймовірність того, що молекула має кутові швидкості  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$   $\omega_1 \div \omega_1 + d\omega$  обертання навколо головних осей інерції з інтервалів  $\omega_1 \div \omega_1 + d\omega, \omega_2 \div \omega_2 + d\omega, \omega_3 \div \omega_3 + d\omega$ , якщо головні моменти інерції

рівні відповідно  $I_1, I_2, I_3$ . Внутрішньо молекулярними коливаннями атомів знехтувати.

**Відповідь:** 
$$dW(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{1}{(2\pi kT)^{3/2}} \sqrt{I_1 I_2 I_3} e^{-\frac{1}{2kT}(I_1 \omega_1^2 + I_2 \omega_2^2 + I_3 \omega_3^2)} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3.$$

**2.18** Відшукати середні квадратичні значення кутової швидкості і моменту імпульсу молекули.

**Відповідь:** 
$$\sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = \sqrt{kT \left( \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right)}, \quad \sqrt{\langle L^2 \rangle} = \sqrt{kT(I_1 + I_2 + I_3)}.$$

**2.19** Використовуючи канонічний розподіл Гіббса та зв'язок між ентропією і вільною енергією, показати, що ентропія виражається через фазову густину ймовірності розподілу за макростанами формулою:  $S - k \langle \ln f \rangle$ .

## **2. Розподіл Максвелла.**

Розподіл Максвелла за імпульсами (ймовірність того, що імпульс молекули знаходиться в околі  $dV_{\vec{p}} = dp_x dp_y dp_z$  значення  $\vec{p}$ ):

$$dW(\vec{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dV_{\vec{p}}. \quad (1)$$

Розподіл Максвелла за швидкостями (ймовірність того, що швидкість молекули знаходиться в околі  $dV_{\vec{v}} = dv_x dv_y dv_z$  значення  $\vec{v}$ ):

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z), \quad (2)$$

де

$$dW(v_i) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} dv_i \quad (3)$$

– розподіл за  $i$ -ю проекцією швидкості.

Розподіл Максвелла за модулем швидкості (ймовірність того, що швидкість молекули знаходиться в околі  $[v; v + dv]$ ):

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

**Приклади розв'язку задач**

**Приклад 2.3.** Обчислити найбільш ймовірну швидкість розподілу Максвелла.

**Розв'язок:**

Найбільш ймовірна швидкість відповідає максимуму густини розподілу Максвелла за модулем швидкості:

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

Зробимо заміну:  $\alpha = \frac{m}{2kT}$  Знайдемо похідну та прирівняємо її до нуля:

$$\frac{\partial \rho(v)}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left( 4\pi \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} v^2 \right) = 4\pi \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} (2v - 2\alpha v^3) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha v^2 = 1 \Rightarrow v_{\dot{i}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

**Відповідь:**  $v_{\dot{i}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ .

**Приклад 2.4.** Підрахувати число частинок  $N$  ідеального газу, швидкості яких знаходяться в інтервалі  $0 \leq v \leq v_{\dot{i}}$ .

**Розв'язок:**

Зробимо заміну:  $\alpha = \frac{m}{2kT}$  Тоді число молекул швидкості яких знаходяться в інтервалі від  $v$  до  $v + dv$ :

$$dN(v) = N\rho(v)dv = 4\pi N \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} v^2 dv.$$

Відповідно число молекул, швидкості яких знаходяться в інтервалі  $0 \leq v \leq v_{\dot{i}}$ :

$$N_1 = \int_0^{v_{\dot{i}}} dN(v) = 4\pi N \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^{1/\sqrt{\alpha}} e^{-\alpha v^2} v^2 dv,$$

де згідно з попереднім прикладом  $v_{\dot{i}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ .

Зробимо заміну  $x = \sqrt{\alpha}v$ , тоді шуканий інтеграл:

$$N_1 = 4\pi N \left( \frac{1}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^1 e^{-x^2} x^2 dx = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 x e^{-x^2} = N \frac{-2}{\sqrt{\pi}} \left( x e^{-x^2} \Big|_0^1 - \int_0^1 e^{-x^2} dx \right).$$

Другий інтеграл в дужках називається інтегралом похибок:



$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-x^2} dx.$$

Він протабульований (див додаток). Таким чином,

$$\frac{N_1}{N} = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + \operatorname{erf}(1) \approx 0,43.$$

**Відповідь:**  $\frac{N_1}{N} = \frac{-2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + \operatorname{erf}(1) \approx 0,43.$

### Задачі для розв'язку:

**2. 20** Обчислити середню і середньоквадратичну швидкість розподілу Максвела

**Відповідь:**  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}; \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$

**2. 21** Розподіл молекул за швидкостями в пучку, що вилітають з отвору в посудині, описується функцією  $\rho(v) = Av^3 e^{\frac{-mv^2}{2kT}}$ , де  $T$  – температура газу в середині посудини, а  $A$  – нормувочна стала. Відшукати найбільш імовірні значення швидкості молекул, а також кінетичної енергії молекул в пучку.

**Відповідь:**  $v_{\text{ім}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}; \varepsilon_{\text{ім}} = kT.$

**2. 22** Використовуючи канонічний розподіл Гіббса довести, що розподіл Максвела по компонентах імпульсу (а отже, і за швидкостями) справедливий для будь-яких систем.

**2. 23** Яка частина молекул газу має кінетичну енергію поступального руху вище середньої кінетичної енергії  $\langle E_k \rangle = \frac{3kT}{2}$ ?

**Відповідь:**  $\frac{N_1}{N} = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3}{2}} + 1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\right) \approx 0,39.$

**2. 24** Вивчення властивостей плівок нерозчинних поверхнево-активних речовин, нанесених на поверхню води, показало, що при малій густині плівки молекули цих речовин можуть абсолютно вільно рухатися по поверхні рідкої підкладки. Вони поведуться подібно до своєрідного «двовимірного» ідеального газу, частинки якого рухаються

тільки в двох вимірах. Записати розподіл швидкостей в ідеальному двовимірному газі і знайти характерні швидкості (ймовірну, середню, середньоквадратичну).

**Відповідь:**  $dW(v) = \left(\frac{m}{kT}\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv$ ;  $v_e = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ ;  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}$ ;  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ .

**2.25** Показати, що число ударів молекул газу об одиничну площадку поверхні посудини за 1 с може бути записано у вигляді  $\nu = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$  (де  $n$  – число молекул в одиниці об'єму).

**2.26** Молекулярний пучок виходить з вузької щілини в пусту посудину. Знайти середню і середньоквадратичну швидкості частинок в пучку.

**Відповідь:**  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$ ;  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}$ .

**2.27** Відшукати середнє значення величини, оберненої швидкості молекул газу в стані рівноваги, тобто  $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle$ .

**Відповідь:**  $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}$ .

**2.28** Підрахувати число  $N_1$  частинок в газі, у яких  $x$ -й компонент швидкості лежить в інтервалі  $0 \leq v_x \leq v_x^0$ .

**Відповідь:**  $N_1 = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_0} e^{-t^2} dt = \frac{N}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{v_x^0 \sqrt{m}}{\sqrt{2kT}} \right)$ ,  $x_0 = \frac{v_x^0 \sqrt{m}}{\sqrt{2kT}}$ .

**2.29** Знайти число молекул, що мають задане значення  $v_z$  компоненти швидкості уздовж деякої вісі  $z$  і задане значення  $v_n$  компоненту швидкості в напрямі, перпендикулярному осі  $z$ .

**Відповідь:**  $dN(v_z, v_n) = 2\pi N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha(v_z^2 + v_n^2)} v_n dv_n dv_z$ ,  $\alpha = \frac{m}{2kT}$ .

**2.30** Обчислити найбільш ймовірну  $\epsilon_{\dot{u}}$  енергію молекул в ідеальному газі. Показати, що  $\epsilon_{\dot{u}} \neq \frac{mv_{\dot{u}}^2}{2}$ .

**Відповідь:**  $\varepsilon_{\dot{u}} = \frac{kT}{2}$ .

**2. 31** Яка частина молекул газу має швидкість, більшу за середню теплову швидкість  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  ?

**Відповідь:**  $\frac{N_1}{N} = \frac{4}{\pi} e^{-\frac{4}{\pi}} + 1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{4}{\pi}}\right) \approx 0,5$ .

**2. 32** Яка частина молекул газу має швидкість між половинним і подвоєним значеннями найбільш ймовірної швидкості, тобто  $\frac{v_{\dot{u}}}{2} \leq v \leq 2v_{\dot{u}}$  ?

**Відповідь:**  $\frac{\Delta N}{N} \approx 0,87$ .

**2. 33** Знайти відношення числа молекул, які мають швидкості, більші найбільш ймовірної, до всіх молекул газу. Показати, що це відношення не залежить від температури.

**Відповідь:**  $\frac{N_1}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-1} + 1 - \operatorname{erf}(1)$ .

**2. 34** Вважаючи, що молекули газу, при ударі об стінки посудини, передають їм деяку частину своєї енергії  $\beta$ , що виражається правильним дробом, знайти енергію, передану  $1 \text{ см}^2$  поверхні за 1 с.

**Відповідь:**  $E = n\beta \sqrt{\frac{2(kT)^3}{\pi m}}$ .

**2. 35** Відшукати ймовірність того, що кінетична енергія частинки ідеального одноатомного газу не перевищує заданого значення  $\varepsilon_0$ .

**Відповідь:**  $W_1 = \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) - 2\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\pi kT}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ .

**2. 36** Високотемпературна плазма з дейтерію має температуру  $10^7 \text{ К}$ . Визначити, яка частина ядер володіє кінетичною енергією, достатньою для подолання кулонівського потенційного бар'єру (без урахування тунельного ефекту). Радіус ядра дейтерію прийняти рівним  $2 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ .

**Відповідь:**  $\frac{N_1}{N} = 2\sqrt{\frac{x_0}{\pi}} e^{-x_0} - \operatorname{erf}(\sqrt{x_0}) + 1$ , де  $x_0 = \frac{U_{\max}}{kT} \approx 4,5 \cdot 10^2$ .

**2.37** У великій посудині об'єму  $V$  знаходиться  $N$  частинок ідеального газу при температурі  $T$ . Знайти кутовий розподіл частинок, що вилітають за одиницю часу у вакуум з невеликого отвору площею  $S$  в стінці посудини.

**Відповідь:**  $dN(\theta) = \frac{N}{2V} S \langle v \rangle \sin \theta \cos \theta d\theta$ , де  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

**2.38** Метал перебуває у рівновазі зі своєю парою. Тиск пари вважається настільки низьким, що наявність пари не впливає на швидкість випаровування частинок. Знайти масу металу  $M$ , що випаровується з одиниці площі поверхні за 1 с, як функцію тиску  $p$  і температури  $T$ . Маса атома  $m$ .

**Відповідь:**  $M = p \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}}$ .

**2.39** Отримати вираз молярній теплоємності при постійному об'ємі  $C_V$  для ідеальних одноатомних газів.

**Відповідь:**  $C_V = \frac{3}{2} R$ .

**2.40** За допомогою розподілу Максвелла, обчислити середню швидкість відносного руху молекул газу.

**Відповідь:**  $\langle v_{\text{відн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ .

### 3. Розподіл Больцмана

Розподіл Больцмана визначає ймовірність того, що координати молекули знаходяться в околі  $dV$  точки простору з радіус-вектором  $\vec{r}$ :

$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{I_{\vec{r}}} e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dV, \quad (1)$$

де  $I_{\vec{r}} = \int_V e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} dV$  – нормувочний інтеграл.

В однорідному полі тяжіння поблизу поверхні Землі ймовірність того, молекули знаходяться в інтервалі висот від  $z$  до  $z+dz$ :

$$dW(z) = \frac{1}{I_z} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz. \quad (2)$$

Концентрація молекул на даній висоті:

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (3)$$

Формула для зміни тиску з висотою (барометрична формула):

$$p(z) = p(0)e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (4)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 2.5.** Визначити середнє значення потенційної енергії однієї молекули в рівноважному стовпі газу висотою  $H$ . Газ температури  $T$  в однорідному полі сили тяжіння з прискоренням  $g$ .

**Розв'язок:**

Середнє значення потенційної енергії молекули на висоті  $z$  дорівнює:  $\langle U \rangle = mg\langle z \rangle$ . Використовуючи розподіл Больцмана

$dW(z) = \frac{1}{I_z} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz$ , запишемо:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{I_z} \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} z dz,$$

де нормовочний інтеграл  $I_z = \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = \frac{kT}{mg} \left( 1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)$ .

Введемо параметр  $\beta = \frac{mgH}{kT}$ . Видно, що  $\langle U \rangle = -mg \frac{\partial}{\partial \beta} \ln I_z$ . Тоді

$$\langle U \rangle = kT \left( 1 - \frac{mgH}{kT} \frac{1}{e^{-\frac{mgH}{kT}} - 1} \right).$$

**Відповідь:**  $\langle U \rangle = kT \left( 1 - \frac{mgH}{kT} \frac{1}{e^{-\frac{mgH}{kT}} - 1} \right)$ .

**Приклад 2.6.** Відшукати середню потенційну енергію молекули ідеального газу, що знаходиться в центрифугі радіусу  $R$ , яка обертається з постійною кутовою швидкістю  $\omega$ .

**Розв'язок:**

На кожену молекулу в центрифугі на відстані  $r$  від осі діє відцентрова сила:

$$F = m\omega^2 r.$$

Оскільки сила є градієнтом від потенційної енергії, тобто  $F = -\frac{dU}{dr}$ , тоді

$$U = -\int_0^r F dr = -\frac{m\omega^2 r^2}{2}.$$

Тоді ймовірність знайти молекулу в інтервалі  $r \div r + dr$  дорівнює:

$$dW(r) = \frac{1}{A} e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} r dr.$$

Стала інтегрування:

$$A = \int_0^R e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} r dr = \frac{1}{2} \int_0^{R^2} e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{2\alpha} \left( e^{-\alpha R^2} - 1 \right) = \frac{kT}{m\omega^2} \left( e^{-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1 \right),$$

де  $\alpha = \frac{m\omega^2}{2kT}$ ,  $x = r^2$ . Тоді аналогічно

$$\langle U(r) \rangle = \frac{1}{A} \int_0^R e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} \frac{m\omega^2 r^2}{2} r dr = -kT \frac{1 + \left( \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} - 1 \right) e^{-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}}{e^{-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1}.$$

**Відповідь:** 
$$\langle U(r) \rangle = -kT \frac{1 + \left( \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} - 1 \right) e^{-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}}{e^{-\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1}.$$

### **Задачі для розв'язку:**

**2.41** Вважаючи справедливою для атмосфери (у першому наближенні) барометричну формулу, знайти, на якій висоті при температурі 273 К тиск повітря зменшується втричі. Відносну молекулярну масу повітря вважати рівною  $\mu = 28,97$  г/моль. Прискорення вільного падіння  $g = 9,81$  м/с<sup>2</sup>.

**Відповідь:** 
$$C_V = \frac{RT}{\mu g} \ln 3 \approx 8600 \text{ м.}$$

**2.42** Для вимірювання числа Авогадро Перрен досліджував розподіл по висоті зважених в рідині зерен гумігута в однорідному полі сили тяжіння. Він знайшов, що при температурі 293 К при піднятті вгору на висоту в 100 мкм число зважених частинок зменшується в два рази. Частинки гумігута діаметром  $0,3 \cdot 10^{-6}$  м були зважені в рідині, густина якої на  $\Delta\rho = 0,2$  г/см<sup>3</sup> менше густини частинок. Визначити за цими даними значення числа Авогадро.

**Відповідь:** 
$$N_A = \frac{RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{gV\Delta\rho(h_1 - h_2)} \approx 6,1 \cdot 10^{23} \text{ (моль}^{-1}\text{)}.$$

**2.43** У вертикальній циліндровій судині висоти  $H$  знаходиться 1 моль одноатомного ідеального газу при температурі  $T$ . Знайти енергію і теплоємність газу, враховуючи наявність однорідного поля сили тяжіння. Розглянути два граничні випадки: 1)  $\mu gH \ll RT$ ; 2)  $\mu gH \gg RT$ , де  $\mu$  – молекулярна маса,  $R$  – універсальна газова стала.

**Відповідь:** 
$$E = \frac{5}{2}RT - \frac{\mu gH}{e^{\frac{\mu gH}{RT}} - 1}; C_V = \frac{5}{2}R - R \left( \frac{\mu gH}{RT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\mu gH}{RT}}}{\left( e^{\frac{\mu gH}{RT}} - 1 \right)^2}.$$

1)  $C_V \approx \frac{3}{2}R$ ; 2)  $C_V \approx \frac{5}{2}R$ .

**2.44** Яка частка молекул кисню ( $O_2$ ) земної атмосфери може подолати гравітаційне поле Землі при температурі 300 К? Вказівка: значення потенційної енергії молекули на відстані  $R$  від центру Землі записати за формулою:  $U = mgR_0^2 \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right)$ , де  $R_0 = 6371$  км – радіус Землі.

**Відповідь:** 
$$W = \frac{n_\infty}{n_{R_0}} \approx 10^{-344}.$$

**2.45** У центрифугі знаходиться емульсія з води і деякої синтетичної речовини, густина якої  $\rho = 999$  кг/м<sup>3</sup>. Частинки цієї речовини можна вважати кульками радіусом  $10^{-2}$  мкм. Радіус центрифуги  $R=0,12$  м, частота обертання  $\nu=200$  Гц. Обчислити відношення концентрацій частинок в центрі ( $r=0$ ) і на краю ( $r=R$ ), якщо температура рівна 4°C.

**Відповідь:** 
$$\frac{n_{r=0}}{n_{r=R}} \approx 2,6 \cdot 10^5.$$

**2.46** Знайти молярну масу колоїдних частинок в центрифугі, що обертається, якщо відомо, що відношення їх концентрацій в точках, що знаходяться на відстанях  $r_2$  і  $r_1$  від осі центрифуги, рівне  $\alpha$ . Густина частинок  $\rho$ , густина розчинника  $\rho_0$ . Кутова швидкість обертання центрифуги  $\omega$ .

**Відповідь:**  $\mu = \frac{2RT\rho \ln \alpha}{\omega^2(\rho - \rho_0)(r_2^2 - r_1^2)}$ .

**2.47** У газовій центрифугі радіусу  $R$ , що обертається з постійною кутовою швидкістю  $\omega$ , проводиться розділення суміші газів, молекули яких мають маси  $m_1$  і  $m_2$ . Знайти коефіцієнт розділення  $q = \frac{(n_1/n_2)_{r=R}}{(n_1/n_2)_{r=0}}$  де  $n_1$  і  $n_2$  — концентрації молекул обох сортів. Пояснити, чому  $q$  росте з пониженням температури.

**Відповідь:**  $q = \frac{(n_1/n_2)_{r=R}}{(n_1/n_2)_{r=0}} = \exp\left(\frac{(m_1 - m_2)\omega^2 R^2}{2kT}\right)$ .

**2.48** Відшукати середню квадратичну відстань молекул маси  $m$  від вісі центрифуги радіусу  $R$ , що обертається із сталою кутовою швидкістю  $\omega$ . Показати, що не існує найімовірнішої відстані до осі. Температура газу в центрифугі  $T$ .

**Відповідь:**  $r_{\text{скв}} = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \left\{ \frac{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} \left( \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} - 1 \right) + 1}{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1} \right\}^{1/2}$ .

**2.49** Відшукати енергію і теплоємність ідеального газу, що міститься в центрифугі радіусу  $R$ , яка обертається з постійною кутовою швидкістю  $\omega$ . Температура газу  $T$ , число молекул  $N$ .

**Відповідь:**  $E = \frac{3}{2}NkT + NkT \left\{ 1 + \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \frac{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}}{1 - e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}} \right\}$ ;

$C_V = \frac{3}{2}Nk + Nk \left\{ 1 - \left( \frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}}{\left( 1 - e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} \right)^2} \right\}$ .



**2. 50** Отримати розподіл молекул газу у вертикальному циліндрі радіусом  $R$  і висотою  $H$ , що перебуває в однорідному полі тяжіння з прискоренням  $g$  і обертається навколо своєї осі з кутовою швидкістю  $\omega$ .

**Відповідь:** 
$$\frac{dN}{N} = \frac{g \left( \frac{m\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} e^{-\frac{mgz}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{mgz}{kT}} \right) \left( e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1 \right)} r dr dz, N - \text{число молекул.}$$

**2. 51** Газ перебуває в полі з потенціальною енергією  $U = -a \cos \varphi$  (де  $a - \text{const}$ ,  $\varphi - \text{кут між віссю молекули і деяким виділеним напрямом, наприклад, напруженістю зовнішнього однорідного електричного поля}$ ). Отримати розподіл молекул за напрямом і обчислити середнє значення потенціальної енергії молекули, вважаючи, що  $\varphi$  змінюється безперервно на інтервалі від 0 до  $\pi$ .

**Відповідь:** 
$$dW(\varphi) = A e^{\frac{a \cos \varphi}{kT}} \sin \varphi d\varphi; \bar{U} = kT - \text{arcth} \left( \frac{a}{kT} \right).$$

**2. 52** Газоподібний аміак, молекули якого володіють дипольним моментом  $\rho_0 = 4,9 \cdot 10^{-30}$  Кл·м поміщений в однорідне електричне поле з напруженістю  $E = 500$  В/м. У якій частини молекул аміаку при температурі 273 К дипольні моменти утворюють з напрямом  $\vec{E}$  кут, що не перевищує  $45^\circ$ ?

**Відповідь:** 
$$\frac{\Delta N}{N} = 0,15.$$

**2. 53** Знайти магнітний момент моля газу, що складається із молекул з магнітним моментом  $\mu = 2,5\mu_B$  (де  $\mu_B - \text{магнетон Бора}$ ) при температурі 60 К і напруженості магнітного поля 50 кЕ.

**Відповідь:** 0,65 Дж/(Е·моль).

**2. 54** Визначити вагу  $P$  газу, що міститься у вертикальній циліндричній посудині. Площа основи посудина  $S$ , висота  $h$ . Тиск газу на рівні нижньої основи циліндра  $P_0$ . Молярна маса газу  $\mu$ .

**Відповідь:** 
$$P = P_0 S \left( 1 - e^{-\frac{\mu gh}{kT}} \right)$$

**2.55** При збільшенні висоти  $h$  над рівнем моря (приблизно до 10 км) температура повітря змінюється згідно закону  $T = T_0(1 - ah)$ , де  $a = \text{const}$ . За яким законом змінюється тиск в залежності від  $h$ ? Тиск повітря на рівні моря рівний  $p_0$ .

**Відповідь:**  $p = p_0(1 - ah)^{\frac{\mu g}{aRT_0}}$ .

**2.56** Показати, що центр ваги вертикального циліндричного стовпа повітря знаходиться на висоті  $h_c$ , на якій густина газу зменшується в „ $e$ ” разів. Вважати, що температура повітря  $T$  не залежить від  $h$ .

**Відповідь:**  $h_c = \frac{RT}{\mu g}$ .

**2.57** Теплоізолюваний герметично закритий циліндр висотою  $H$ , наповнений ідеальним газом і підвішений у вертикальному положенні в однорідному полі сил тяжіння. Температура газу в посудині скрізь однакова і рівна  $T$ . Відшукати середню потенціальну енергію молекули  $\bar{\epsilon}_n$ .

**Відповідь:**  $\bar{\epsilon}_n = kT \frac{1 - \left(1 + \frac{mgh}{kT}\right) e^{-\frac{mgh}{kT}}}{1 - e^{-\frac{mgh}{kT}}}$

**2.58** Закриту з обох кінців горизонтальну трубку довжиною  $l = 1000$  м переміщують з постійним прискоренням  $\vec{a}$ , що спрямоване вздовж її вісі. В середині трубки знаходиться аргон при температурі  $T = 300$  К. При якому значенні прискорення концентрація аргону поблизу кінців трубки буде відрізнятися на  $n = 1\%$  ?

**Відповідь:**  $|\vec{a}| \cong \frac{2nRT}{\mu l} \approx 14g\%$ , де  $g$  - прискорення вільного падіння.

**2.59** Горизонтально розміщену трубку із закритими торцями обертають з постійною кутовою швидкістю  $\omega$  навколо вертикальної вісі, що проходить через один із її торців. В трубці знаходиться вуглекислий газ при температурі  $T = 300$  К. Довжина трубки  $l = 100$  см. Відшукати значення  $\omega$ , при якому біля протилежних торців трубки відношення концентрації молекул  $n = 2$ .

**Відповідь:**  $\omega = \sqrt{\frac{2RT \ln n}{\mu l^2}} \cong 280 \frac{\text{рад}}{\text{с}}$ .

**2. 60** Потенціальна енергія молекул газу в деякому центральному полі залежить від віддалі  $r$  до центра поля як  $U = \alpha r^2$ , де  $\alpha$  – додатня стала. Відшукати число молекул, що знаходяться на віддальх від  $r$  до  $r + dr$  від центру поля, а також найбільш імовірну віддаль молекули від центру поля. Температура газу  $T_0$ , концентрація молекул у центрі поля  $n_0$ .

**Відповідь:** 
$$dN(r) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\alpha}{kT_0} \right)^{3/2} n_0 e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2 dr; r_{\dot{u}} = \sqrt{\frac{kT_0}{\alpha}}.$$

**2. 61** Нехай  $\eta_0$  – відношення концентрації молекул водню до концентрації молекул азоту поблизу поверхні землі, а  $\eta$  – відповідне відношення на висоті  $h = 3000$  м. Відшукати відношення  $\frac{\eta}{\eta_0}$  при температурі  $T = 280$  К, припускаючи, що температура і прискорення вільного падіння не будуть залежати від висоти.

**Відповідь:** 
$$\frac{\eta}{\eta_0} = e^{\frac{(\mu_2 - \mu_1)gh}{RT}} \approx 1,39, \text{ де } g - \text{ прискорення вільного падіння.}$$

#### **4. Обчислення термодинамічних функцій і рівняння стану класичного ідеального газу.**

Статистична сума у квазікласичному наближенні:

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \iint e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma. \quad (1)$$

Для одноатомного ідеального газу

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}. \quad (2)$$

Внутрішня енергія системи:

$$U = kT^2 \frac{d}{dT} \ln Z. \quad (3)$$

Вільна енергія системи:

$$F = -kT \ln Z. \quad (4)$$

Для одноатомного ідеального газу

$$F = -kT \ln \left( \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \right). \quad (5)$$

Тиск газу

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (5)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 2.7.** Користуючись виразом інтеграла станів для одноатомного ідеального газу, обчислити вільну енергію і тиск гелію, що знаходиться в циліндрі об'єму 10 л при температурі  $T=300$  К. Маса газу 1 г.

**Розв'язок:**

Розглянемо систему енергією  $\varepsilon$ , яка складається з  $N$  однакових одноатомних молекул ідеального газу. Розрахуємо статистичну суму в квазікласичному наближенні:

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \approx \int_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \iint e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dqdp,$$

де  $\varepsilon = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$  (ми врахували, що у молекул ідеального газу є тільки кінетична енергія). Тоді статистична сума

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \iint e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}} dqdp = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i \right).$$

Оскільки координати і імпульси різних молекул взаємонезалежні, тоді

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i \right) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N \left( \int \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i \right).$$

Межі зміни координат імпульсів молекул однакові, тому всі інтеграли під знаком добутку однакові, тоді

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_i)^N,$$

де  $Z_i = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i$  – статистична сума однієї молекули.

Обрахуємо її:

$$Z_i = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V dV \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3$$

Отримали відомий табличний інтеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

тоді

$$Z_i = V \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \text{ а } Z = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}$$

Внутрішня енергія системи:

$$U = kT^2 \frac{d}{dT} \ln Z = kT^2 \frac{1}{Z} \frac{dZ}{dT} = kT^2 \frac{3N}{2T} = \frac{3}{2} NkT.$$

Вільна енергія системи:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \left( \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \right).$$

Застосуємо для подальшого обчислення формулу Стірлінга:

$$\ln N! \approx N \ln N - N = N \ln \frac{N}{e},$$

тоді

$$F = -NkT \ln \left( \frac{eV}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) = -NkT \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + 1 \right\} = -8,79 \text{ кДж.}$$

Знаючи вільну енергію можемо обрахувати тиск системи:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NkT \frac{1}{\frac{eV}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left( \frac{e}{N} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right)} = \frac{NkT}{V} = 0,62 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

**Відповідь:**  $F = -8,79 \text{ кДж}$ ;  $p = 0,62 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

**Приклад 2.8.** Відшукати вільну енергію  $F$  стовпа ідеального одноатомного газу висотою  $H$  і площею основи  $S$ , що знаходиться в одновимірному полі сили тяжіння з прискоренням  $g$ , при температурі  $T$ , якщо відомі число  $N$  всіх частинок газу і маса  $m$  частинки.

**Розв'язок:**

Аналогічно попередньому прикладу Тоді статистична сума системи

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_i)^N,$$

де  $Z_i = e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dV_i d\vec{p}_i \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\vec{p}_i \int e^{-\frac{mgh}{kT}} dV = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} I_1 I_2$  – статистична

сума для однієї молекули.

Із попереднього прикладу

$$I_1 = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3 = (2\pi mkT)^{3/2},$$

аналогічно

$$I_2 = \int dS \int_0^H e^{-\frac{mgh}{kT}} dh = S \left( \frac{-kT}{mg} \right) e^{-\frac{mgh}{kT}} \Big|_0^H = S \left( \frac{kT}{mg} \right) \left( 1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right).$$

Таким чином, статистична сума системи:

$$Z = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mkT)^{3/2} S \left( \frac{kT}{mg} \right) \left( 1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \right\}^N,$$

а вільна енергія:

$$F = -NkT \ln \frac{e}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} - NkT \ln \left\{ \left( \frac{kTS}{mg} \right) \left( e^{-\frac{mgH}{kT}} - 1 \right) \right\}.$$

**Відповідь:**  $Z = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mkT)^{3/2} S \left( \frac{kT}{mg} \right) \left( 1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \right\}^N;$

$$F = -NkT \ln \frac{e}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} - NkT \ln \left\{ \left( \frac{kTS}{mg} \right) \left( 1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \right\}$$

### Задачі для розв'язку:

**2. 62** Визначити внутрішню енергію, ентропію, ентальпію і термодинамічний потенціал для 1 л гелію при температурі 400 К і тиску  $2,76 \cdot 10^5$  Па, вважаючи його ідеальним газом.

**Відповідь:**  $U = \frac{3}{2} pV \approx 414$  Дж;  $S = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} \right\} \approx 10,26 \frac{\text{Дж}}{\text{К}};$

$H = \frac{5}{2} pV \approx 690$  Дж;  $\Phi = -3414$  Дж.

**2. 63** Вивести термічне рівняння стану ідеального одноатомного газу, у частинок якого енергія пов'язана з імпульсом співвідношенням  $E=cp^4$ .

**Відповідь:**  $pV = NkT$ .

**2. 64** Відшукати вільну енергію  $F$  і рівняння стану ідеального одноатомного ультрарелятивистського газу, для частинок якого справджується співвідношення  $E=cp$  між енергією і імпульсом.

**Відповідь:**  $F = -NkT \ln \left( \frac{8\pi kT^3 V}{Nc^3 h^3} + 1 \right), pV = NkT$ .

**2. 65** Відшукати, як залежить від енергії  $E$  і об'єму  $V$  ентропія  $S$  ідеального одноатомного газу з  $N$  частинок.

**Відповідь:** 
$$S = \frac{3}{2} Nk \ln E + Nk \ln V + \text{const.}$$

**2. 66** У посудині, що має форму куба з ребром  $L$ , знаходиться при температурі  $T$  ідеальний газ з  $N$  частинок. Посудина з газом поміщена в однорідне поле сили тяжіння з прискоренням  $g$ . Знайти тиск на верхню грань куба.

**Відповідь:** 
$$p = \frac{2NkT}{3V} \left( 1 + \frac{mgL}{2kT} \frac{1}{e^{\frac{mgL}{kT}} - 1} \right).$$

**2. 67** Ідеальний газ з  $N$  атомів поміщений в циліндр радіусом  $R$  і висотою  $L$ , що обертається з кутовою швидкістю  $\omega$ . Визначити середній тиск газу на бічну поверхню циліндра, якщо температура газу  $T$ .

**Відповідь:** 
$$p = \frac{Nm\omega^2}{2\pi L} \frac{1}{e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}} - 1} e^{\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}}.$$

**2. 68** Вивести закон Дальтона для тиску суміші двох ідеальних газів. Число частинок одного газу  $N_1$ , а іншого  $N_2$ .

**Відповідь:** 
$$p = -\frac{\partial}{\partial V} (F_1 + F_2) = (N_1 + N_2) \frac{kT}{V}.$$

**2. 69** Суміш двох ідеальних газів, що складаються з газу  $N_1$  і  $N_2$  частинок з масами  $m_1$  і  $m_2$  відповідно, знаходиться в циліндричній посудині висотою  $h$  і площею основи  $S$ . Посудина з газом поміщена в однорідне поле сили тяжіння з прискоренням  $g$ . Знайти тиск на верхню стінку посудини.

**Відповідь:** 
$$p = \sum_{i=1,2} \frac{N_i}{S} \frac{m_i g}{e^{\frac{m_i g h}{kT}} - 1}.$$

**2. 70** Обчислити інтеграл станів двоатомного ідеального газу, якщо коливання атомів в молекулах ще не збуджені. Визначити обертальні частини вільної енергії, ентропії і внутрішньої енергії.

**Відповідь:**  $Z = Z_{\text{ном}} \left( \frac{8\pi^2 I k T}{nh^2} \right)^N$ ,  $F_{\text{об}} = -NkT \ln \left( \frac{8\pi^2 I k T}{nh^2} \right)$ ,

$S_{\text{об}} = Nk \left( 1 + \ln \left( \frac{8\pi^2 I k T}{nh^2} \right) \right)$ ,  $U_{\text{об}} = NkT$ , де  $n$  – число атомів в молекулі,  $I$  – момент інерції.

**2.71** Хлористий водень нагрівають від 300 до 400 К. Знайти приріст внутрішньої енергії і ентропії 2 кмоль цієї речовини, вважаючи, що коливання атомів в молекулах ще не збуджені і об'єм при нагріванні залишається постійним.

**Відповідь:**  $\Delta U = \frac{5}{2} Nk \Delta T \approx 4,2 \cdot 10^6$  Дж,  $\Delta S = \frac{5}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1} \approx 1,2 \cdot 10^4$  Дж/К.

**2.72** Вивести термічне рівняння стану багатоатомного ідеального газу.

**Відповідь:**  $pV = NkT$ .

**2.73** Знайти вираз для вільної енергії газу Ван-дер-Ваальса. Використовуючи отриману формулу, обчислити вільну енергію 1 г гелію, що займає об'єм  $V=5$  л при температурі 400 К ( $a=3,5 \cdot 10^5$  Па/кмоль<sup>2</sup>,  $b=0,024$  м<sup>3</sup>/кмоль).

**Відповідь:**  $F = F_{\text{ід}} + \frac{v^2}{V} (RTb - a) = -11,5$  кДж

**2.74** Отримати калоричне рівняння стану газу Ван-дер-Ваальса. Обчислити внутрішню енергію 2 кмоль кисню, що займають об'єм  $10^{-2}$  м<sup>3</sup> при температурі 300 К ( $a = 1,36 \cdot 10^5$  Па/кмоль<sup>2</sup>).

**Відповідь:**  $U = U_{\text{ід}} + \frac{v^2}{V} a = 1,25 \cdot 10^7$  Дж.

**2.75** Знайти вираз для термодинамічного потенціалу газу Ван-дер-Ваальса.

**Відповідь:**  $\Phi = \Phi_{\text{ід}} + \frac{v^2}{V} (RbT - a)$ .

### 5. Квантовий канонічний розподіл

Для квантових систем з дискретним енергетичним спектром  $\varepsilon_n$  за наявності  $g_n$  - кратного виродження канонічний розподіл має вигляд



$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \quad (1)$$

де статистична сума  $Z$  дорівнює

$$Z = \sum_n g_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \quad (2)$$

Статистичну суму і середню енергію квантового гармонійного осцилятора з частотою  $\nu$  можна розрахувати за формулами:

$$Z = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}; \quad (3)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (4)$$

Молярна теплоємність  $C_V$  розрідженого газу дорівнює сумі парціальних теплоємностей  $C_V^{(i)}$  різних ступенів вільності:

$$C_V = \sum_i C_V^{(i)} = C_V^{\text{пост}} + C_V^{\text{об}} + C_V^{\text{кол}} + C_V^{\text{ел}}. \quad (5)$$

Парціальна теплоємність  $C_V^{(i)} = 0$  за умови що  $T \ll T_c^{(i)}$ , характеристичну температуру  $i$ -ої ступені вільності  $T_c^{(i)}$  можна визначити з рівняння:

$$T_c^{(i)} = \frac{\varepsilon_1^{(i)} - \varepsilon_0^{(i)}}{k}, \quad (6)$$

де  $\varepsilon_0^{(i)}$ ,  $\varepsilon_1^{(i)}$  – енергія основного і першого збудженого рівнів для  $i$ -ої ступені вільності.

Енергію жорсткого ротатора з двома обертовими ступенями вільності можна відшукати за формулою:

$$\varepsilon_e = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1), \quad (7)$$

де  $I$  – момент інерції ротатора, квантове число  $l$  набуває значень  $l = 0, 1, 2, \dots$ , причому кратність виродження кожного з рівнів  $(2l+1)$ .

### **Приклади розв'язку задач**

**Приклад 2.9.** Відшукати середнє значення енергії  $\bar{\varepsilon}$  лінійного гармонічного осцилятора, виходячи з розподілу Гіббса і гіпотези Планка про квантування енергії. Показати, що при високих температурах або для малих частот здобутий результат переходить у класичний.

**Розв'язок:**

Для випадку дискретного розподілу середнє значення деякої фізичної величини  $L$  можна відшукати за допомогою формули

$$\bar{L} = \frac{\sum_i L_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}.$$

Для нашого випадку маємо

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_n \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}.$$

Обчислимо спочатку знаменник останнього виразу (він є геометричною прогресією із знаменником  $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ ). За відомою теоремою про суму членів геометричної прогресії маємо

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (8)$$

Щоб визначити чисельник, зробимо так. Покладемо  $\frac{1}{kT} = x$ . Тоді він

матиме вигляд  $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu x}$ . Звідси видно, що чисельник дорівнює похідній знаменника по  $x$  взятому із знаком мінус, тобто

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu x} = -\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{1 - e^{-h\nu x}} \right) = \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^2}. \quad (9)$$

Поділивши (9) на (8), дістанемо  $\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ .

**Відповідь:**  $\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ .

**Приклад 2.10.** Двохвимірний гармонійний осцилятор володіє  $(n+1)$ -кратно виродженими енергетичними рівнями  $\varepsilon_n = h\nu(n+1)$ .

Розрахувати середню енергію і теплоємність системи, що складається з  $N$  незалежних двохвимірних гармонійних осциляторів.

**Розв'язок:**

Статистична сума  $Z$  системи, що складається з  $N$  незалежних двохвимірних гармонійних осциляторів, дорівнює

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-\frac{h\nu(n+1)}{kT}} \right]^N.$$

Позначимо за  $\beta = \frac{h\nu}{kT}$  і отримаємо:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-\beta(n+1)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{e^{\beta} - 1} = \frac{e^{\beta}}{(e^{\beta} - 1)^2}.$$

Отже, остаточний вираз для статистичної суми набуває вигляду:

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \right]^N.$$

Середню енергію обрахуємо за формулою

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ \frac{1}{N!} \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \right]^N.$$

Скористаємось формулою Стірлінга для перетворення  $N!$  (це дуже непогане наближення для системи, що складається з великої кількості частинок):

$$N! \approx \left( \frac{N}{e} \right)^N,$$

тоді

$$\ln \left[ \frac{1}{N!} \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \right]^N \approx N \left[ N \ln \frac{N}{e} - \frac{h\nu}{kT} - 2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right],$$

далі

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left[ N^2 \ln \frac{N}{e} - \frac{h\nu N}{kT} - 2N \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] &= \frac{N h\nu}{kT^2} - 2N \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \left( \frac{h\nu}{kT^2} \right) = \\ \frac{N}{kT^2} \left[ h\nu - \frac{2h\nu e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right] &= \frac{N}{kT^2} \left[ h\nu - \frac{2h\nu e^{-h\nu/kT}}{e^{-h\nu/kT} (e^{h\nu/kT} - 1)} \right] = \frac{N}{kT^2} \left[ h\nu - \frac{2h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right]. \end{aligned}$$

Таким чином формула для середньої енергії набуває вигляду

$$E = kT^2 \frac{N}{kT^2} \left[ h\nu - \frac{2h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] = N \left[ h\nu - \frac{2h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right].$$

Теплоємність системи обрахуємо за формулою

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( N \left[ h\nu - \frac{2h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \right)_V = N h \nu \frac{\partial}{\partial T} \left( 1 - \frac{2}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) =$$

$$= N h \nu (-2) \frac{-1}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} e^{h\nu/kT} \left( -\frac{h\nu}{kT^2} \right) = -2 N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2},$$

для отримання остаточної відповіді у вигляді гіперболічної тригонометричної функції введемо заміну. Нехай  $x = \frac{h\nu}{2kT}$ , тоді

$$C_V = -2 N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{2x}}{(e^{2x} - 1)^2} = -2 N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{e^{-2x} (e^{2x} - 1)^2} = -2 N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{(e^{-x} (e^{2x} - 1))^2} =$$

$$= -2 N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{(e^x - e^{-x})^2} = -2 N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{4 \left( \frac{e^x - e^{-x}}{2} \right)^2} = -\frac{1}{2} N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2 x},$$

врахувавши вище введenu нами заміну, остаточно отримуємо

$$C_V = -\frac{1}{2} N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left( \frac{h\nu}{2kT} \right).$$

**Відповідь:**  $E = N \left[ h\nu - \frac{2h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right]; C_V = -\frac{1}{2} N k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left( \frac{h\nu}{2kT} \right).$

**Приклад 2.11.** Система володіє еквідістантними (рівновіддаленими один від одного) невідродженими рівнями енергії  $\varepsilon_p = p\varepsilon$ , де  $p = 1, 2, 3, \dots, n$ . При цьому енергія найвищого рівня мала у порівнянні з тепловою енергією  $kT$ . Відшукати статистичну суму і середню енергію системи.

**Розв'язок:**

Якщо  $\varepsilon_n \ll kT$ , то тим більше  $\varepsilon_p \ll kT$ . Тоді у формулі статистичної суми експоненту можна розкласти в ряд за малим параметром  $\frac{p\varepsilon}{kT} \ll 1$ .

Обмежуючись членами до другого порядку включно, отримаємо:

$$Z = \sum_{p=1}^n e^{-\frac{p\varepsilon}{kT}} \approx \sum_{p=1}^n \left( 1 - \frac{p\varepsilon}{kT} + \frac{1}{2} \left( \frac{p\varepsilon}{kT} \right)^2 \right) = n - \frac{1}{2} n(n+1) \frac{\varepsilon}{kT} + \frac{1}{2 \cdot 6} n(n+1)(2n+1) \frac{\varepsilon^2}{k^2 T^2}$$

Враховуючи співвідношення

$$\begin{aligned} \ln Z &\approx \ln Z \Big|_{x=\frac{n\varepsilon}{kT}=0} + \frac{1}{1!} \frac{\partial}{\partial x} (\ln Z) \Big|_{x=\frac{n\varepsilon}{kT}=0} \cdot \frac{n\varepsilon}{kT} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\ln Z) \Big|_{x=\frac{n\varepsilon}{kT}=0} \cdot \left(\frac{n\varepsilon}{kT}\right)^2 = \\ &= \ln n + \left( \frac{1}{Z} \left( -\frac{1}{2}(n+1) + \frac{1}{12} \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \cdot 2 \frac{n\varepsilon}{kT} \right) \right) \Big|_{x=\frac{n\varepsilon}{kT}=0} \cdot \frac{n\varepsilon}{kT} + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{Z} \left( -\frac{1}{2}(n+1) + \frac{1}{12} \frac{(n+1)(2n+1)}{n} \cdot 2 \frac{n\varepsilon}{kT} \right) \right) \Big|_{x=\frac{n\varepsilon}{kT}=0} \cdot \left(\frac{n\varepsilon}{kT}\right)^2 = \\ &= \ln n - \frac{(n+1)\varepsilon}{2kT} + \frac{1}{12} (n+1)(n-1) \frac{\varepsilon^2}{2k^2 T^2}, \end{aligned}$$

для середньої енергії системи, отримаємо

$$\begin{aligned} E &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln n - \frac{(n+1)\varepsilon}{2kT} + \frac{1}{12} (n+1)(n-1) \frac{\varepsilon^2}{2k^2 T^2} \right) = \\ &= kT^2 \left( -\frac{(n+1)\varepsilon}{2k} \left( -\frac{1}{T^2} \right) + \frac{1}{12} (n+1)(n-1) \frac{\varepsilon^2}{2k^2} \left( -\frac{2}{T^3} \right) \right) = \\ &= kT^2 \left( \frac{(n+1)\varepsilon}{2kT^2} - \frac{1}{12} (n+1)(n-1) \frac{\varepsilon^2}{k^2 T^3} \right) = \frac{1}{2} (n+1)\varepsilon - \frac{1}{12} (n+1)(n-1) \frac{\varepsilon^2}{kT}. \end{aligned}$$

**Відповідь:**  $E = \frac{1}{2} (n+1)\varepsilon - \frac{1}{12} (n+1)(n-1) \frac{\varepsilon^2}{kT}.$

**Приклад 2.12.** Ланцюжок з  $N$  атомів, розміщених на однаковій відстані один від одного вздовж прямої, можна вважати одновимірним кристалом. Відшукати теплоємність такого кристалу.

**Розв'язок:**

Вздовж ланцюжка можуть поширюватись коливання з різноманітними частотами  $\nu_i$ . Енергія ланцюжка

$$E = \sum_i \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}.$$

Перейшовши від сумування до інтегрування, відшукаємо

$$E = \int \frac{h\nu n(\nu) d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

де  $n(\nu)$  – число типів коливань, частоти яких належать інтервалу  $[\nu, \nu + d\nu]$ . Для низьких температур  $n(\nu)$  можна обчислити тим самим методом, що й для одновимірного твердого тіла. А саме:

$$n(\nu) = \frac{2l}{c},$$

де  $l$  – довжина ланцюжка;  $c$  – швидкість поширення хвиль. Звідси для  $E$  дістанемо

$$E = \frac{2l}{c} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Взявши змінну  $x = h\nu/kT$  і враховуючи, що для дуже низьких температур  $x_{\max} = h\nu_{\max}/kT \rightarrow \infty$ , матимемо:

$$E = aT^2; C_V = 2aT, \text{ де } a = \frac{2lk}{ch}.$$

**Відповідь:**  $E = aT^2; C_V = 2aT$ , де  $a = \frac{2lk}{ch}$ .

### Задачі для розв'язку:

**2.76** Розрахувати фазовий об'єм комірки  $a_\nu$  для коливального руху, враховуючи, що коли  $T \gg T_c^{\text{кол}}$  статистична сума одновимірного гармонічного осцилятора з частотою  $\nu$  співпадає з інтегралом стану

$$Z = \int e^{-\frac{e}{kT}} \frac{d\Gamma}{a_\nu}.$$

**Відповідь:**  $a_\nu = h$ .

**2.77** Задана система  $N$  незалежних одновимірних осциляторів. Відшукати кількість осциляторів в системі, які мають енергію, більшу або рівну заданій  $\varepsilon_1 = (n_1 + 1/2)h\nu$ .

**Відповідь:**  $(N_1)_{\varepsilon > \varepsilon_1} = Ne^{-\frac{h\nu(n_1+1)}{kT}}$ .

**2.78** Дослідити температурний хід середньої енергії  $E$  і теплоємності  $C_V$  системи  $N$  незалежних лінійних квантових осциляторів.

**Відповідь:**  $E = N\left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right); C_V = Nk \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2$ .

**2.79** Деякі тверді тіла, які мають шарувату структуру, можна вважати двовимірними. Відшукати теплоємність  $C_V$  такого кристалу при дуже низьких температурах.

Вказівка: підрахунок кількості коливань  $n(\nu)$  виконати так як це робиться для підрахунку числа електромагнітних коливань, тобто  $n(\nu) = 2\pi \frac{l^2}{c^2} \nu$ , де  $l$  – довжина двовимірного кристалу.

**Відповідь:**  $E = bT^3$ ;  $C_V = 3bT^2$ , де  $b = 2\pi \left( \frac{lk}{ch} \right)^2$ .

**2. 80** Власна частота  $\omega$  коливань молекул азоту дорівнює  $4,45 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ . Розрахувати коливальну складову молярної теплоємності при температурі  $T = 500 \text{ K}$ .

**Відповідь:**  $C_V^{\text{кол}} = 0,05 R$ .

**2. 81** Відшукати вільну енергію і ентропію для системи, що складається з  $N$  незалежних лінійних осциляторів.

**Відповідь:**  $F = NkT \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) + N \frac{h\nu}{2}$ ,  $S = Nk \left[ \frac{h\nu}{kT} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \right]$ .

**2. 82** Відшукати середню енергію і теплоємність системи з  $N$  невзаємодіючих частинок, які можуть перебувати у двох квантових невідроджених станах:  $\varepsilon_0$  і  $\varepsilon_1$ .

**Відповідь:**  $E = N\varepsilon_0 + NkT e^{-T_c/T} \frac{1}{e^{-T_c/T} + 1}$ ;

$C_V = Nk \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 e^{-T_c/T} \left( e^{-T_c/T} + 1 \right)^{-2}$ , де  $T_c = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k}$ . З підвищенням температури  $C_V$  спочатку зростає і має характерний максимум коли  $T = T_c$ , а потім спадає до нуля.

**2. 83** Розрахувати максимальне значення теплоємності  $C_V$  та місце розташування максимуму на температурній шкалі для системи з  $N$  невзаємодіючих частинок з двома рівнями ( $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ ), якщо статистична вага  $g_1$  верхнього рівня значно менша за статистичну вагу  $g_0$  нижнього рівня.

**Відповідь:**  $C_{V \text{ max}} \approx 4Nk \left( \frac{g_1}{g_0} \right) e^{-2}$ .  $T_{\text{max}} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2k} = \frac{T_c}{2}$ .

**2. 84** Розрахувати фазовий об'єм комірки  $a_r$  для обертових ступенів вільності, враховуючи, що коли  $T \gg T_c^{об}$  статистична сума для жорсткого ротатора дорівнює інтегралу станів

$$Z = \frac{1}{a_r} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Gamma.$$

**Відповідь:**  $a_r = h^2$ .

**2. 85** Розрахувати для випадку високих і низьких температур середню енергію і парціальну теплоємність  $C_V^{об}$  системи, що складається з  $N$  двохатомних молекул, вважаючи їх жорсткими квантовими ротаторами. Показати, що крива  $C_V^{об}(T)$  має максимум.

**Відповідь:** 1) Коли  $T \gg T_c^{об}$ , тоді  $E_{об} \approx NkT \left( 1 - \frac{h^2}{24\pi^2 JkT} \right)$ ,  $C_V \approx Nk$ .

2) Коли  $T \ll T_c^{об}$ , тоді  $E_{об} \approx \frac{3h^2 N}{4\pi^2 J} e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 JkT}}$ ,  $C_V \approx 3Nk \left( \frac{h^2}{4\pi^2 JkT} \right)^2 e^{-\frac{h^2}{4\pi^2 JkT}}$ .

**2. 86** Відшукати вільну енергію і ентропію системи  $N$  квантових ротаторів коли  $T > T_c^{об}$ .

**Відповідь:**  $F = -NkT \ln \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}$ ,  $S = Nk \left( 1 + \ln \frac{8\pi^2 JkT}{h^2} \right)$ .

**2. 87** Розрахувати характеристичні температури для обертових ступенів вільності наступних молекул, моменти інерції яких приведені в таблиці 1.

*Таблиця 1.*

| Молекули   | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Cl <sub>2</sub> | HCl  | NO    |
|--|----------------|----------------|----------------|-----------------|------|-------|
| Момент інерції<br>$\times 10^{-40} \text{Г} \cdot \text{см}^2$ | 0,46           | 13,84          | 19,13          | 113,5           | 2,67 | 16,43 |

**Відповідь:**  $T_c^{об}(\text{H}_2) = 87,5 \text{ К}$ ,  $T_c^{об}(\text{N}_2) = 2,9 \text{ К}$ ,  $T_c^{об}(\text{O}_2) = 2,1 \text{ К}$ ,  
 $T_c^{об}(\text{Cl}_2) = 0,36 \text{ К}$ ,  $T_c^{об}(\text{HCl}) = 15,2 \text{ К}$ ,  $T_c^{об}(\text{NO}) = 2,49 \text{ К}$

**2. 88** Відшукати відношення обертових критичних температур для молекул водню (H<sub>2</sub>), дейтерію (D<sub>2</sub>) і сполуки (HD), вважаючи радіуси цих молекул однаковими.



**Відповідь:**  $T_c^{об} = \frac{h^2}{8\pi^2 Jk}$ , де  $J = m^* a^2$  – момент інерції молекул,  $a$  –

віддаль між молекулами,  $m^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  – зведена маса.

$$T_c^{об}(\text{H}_2):T_c^{об}(\text{D}_2):T_c^{об}(\text{HD}) = 2:1:\frac{3}{2}.$$

**2. 89** Розрахувати характеристичну температуру для коливального руху молекули окису вуглецю CO, якщо власна частота коливань молекули  $\nu = 0,65 \cdot 10^{14}$  Гц.

**Відповідь:**  $T_c^{кол}(\text{CO}) = 3118$  К.

**2. 90** Встановити співвідношення між коливальними характеристичними температурами молекул  $\text{H}_2$ , HD,  $\text{D}_2$ , вважаючи, що квазіпружна сила осцилятора у всіх трьох випадках однакова.

**Відповідь:**  $T_c^{кол}(\text{H}_2):T_c^{кол}(\text{HD}):T_c^{кол}(\text{D}_2) = \sqrt{2}:\sqrt{\frac{3}{2}}:1$ .

**2. 91** Відшукати частку до вільної енергії 1 моль двохатомного газу кисню ( $\text{O}_2$ ), обумовлений першим збудженим рівнем молекул при 5000 К, якщо різниця між енергіями першого двократно виродженого й основного трикратно виродженого рівнів дорівнює 11256 К.

**Відповідь:**  $\Delta F = -0,07RT \approx -0,7$  ккал/моль.

**2. 92** Різниця між термами основного електронного стану  $^1S_0$  і першого збудженого стану  $^3S_1$  в атомі гелію складає  $159843 \text{ см}^{-1}$ . Відшукати відносну кількість збуджених атомів в гелії, якщо температура газу буде рівною 6000 К.

**Відповідь:**  $\frac{N_{зб}}{N} = 6 \cdot 10^{-17}$ .

**2. 93** Відшукати обертальну й коливальну складові молярної теплоємності кисню ( $\text{O}_2$ ) при температурі 300 К, якщо відома власна частота молекули  $\omega_0 = 2,98 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  і її момент інерції  $I = 1,91 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ .

**Відповідь:**  $C_V^{об} = R(1 + 10^{-6})$ ,  $C_V^{кол} = 3 \cdot 10^{-2} R$ .

**2. 94** Відшукати максимум обертальної частини молярної теплоємності. Якій температурі відповідатиме цей максимум у молекул хлориду водню ( $\text{HCl}$ )?

**Відповідь:**  $(C_V^{\text{об}})_{\text{max}} = 1,1R$ ,  $T_{\text{max}} = 0,81 \frac{\hbar^2}{2Jk} = 12,5 \text{ К}$ .

### 6. Квантові функції розподілу

Середню кількість частинок з напівцілим спіном в одному квантовому стані з енергією  $\varepsilon_\alpha$  можна визначити за допомогою розподілу Фермі-Дірака:

$$\bar{n}_\alpha = f_\Phi = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}, \quad (1)$$

де  $\mu$  – енергія Фермі, або хімічний потенціал. Він визначається за формулою

$$\mu \approx \mu_\Phi \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_\Phi} \right)^2 \right], \quad (2)$$

де  $\mu_\Phi$  – хімічний потенціал при  $T = 0 \text{ К}$ . У випадку вільних електронів у металі хімічний потенціал повільно зростає з підвищенням температури, тому при неточних розрахунках можна користуватись замість  $\mu$  його наближеним значенням і подати через концентрацію частинок  $n$  і масу  $m$  за допомогою формули

$$\mu_\Phi = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (3)$$

У загальному випадку (при будь-якій температурі) концентрацію й енергію ідеального фермі-газу можна визначити за допомогою інтегралів:

$$n = \frac{1}{V} g_s \int_0^\infty f_\Phi(\varepsilon) \cdot \rho(\varepsilon) d\varepsilon; \quad (4)$$

$$E = g_s \int_0^\infty \varepsilon \cdot f_\Phi(\varepsilon) \cdot \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5)$$

де а  $dg(\varepsilon) = \rho(\varepsilon)d\varepsilon$  – кількість квантових станів частинки з певною проекцією спіна  $s_z$  в інтервалі енергій  $\varepsilon \in [\varepsilon_\alpha; \varepsilon_\alpha + d\varepsilon_\alpha]$ ,  $V$  – об'єм газу,  $g_s = 2s + 1$  – статистична вага,  $s$  – спін частинки. Для нерелятивістського випадку густину станів  $\rho(\varepsilon)$  можна визначити з формули

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\varepsilon}. \quad (6)$$

Функція розподілу електронів у важливих для практики випадках або сильно вироджена (метали) або мало відрізняється від класичної (больцманівської) функції розподілу (напівпровідники). У першому випадку похідна  $-\partial f_{\Phi}/\partial \varepsilon$  має гострий максимум за умови, що  $\varepsilon = \mu$ . Тому справедливою є рівність

$$\int_0^{\infty} \frac{d\rho}{d\varepsilon} f_{\Phi}(\varepsilon) d\varepsilon \approx \rho(\mu) - \rho(0) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left( \frac{d^2 \rho}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (7)$$

Температура виродження  $T_{\Phi}$  залежить від концентрації частинок

$$T_{\Phi} = \frac{\hbar^2}{2mk} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (8)$$

Коли  $T \ll T_{\Phi}$  фермі-газ є виродженим, а коли  $T \gg T_{\Phi}$  – невиродженим.

Середню кількість частинок з цілим спіном (бозонів), що перебувають в одному квантовому стані з енергією  $\varepsilon_{\alpha}$ , можна описати за допомогою розподілу Бозе-Ейнштейна

$$\bar{n}_{\alpha} = f_b = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\alpha} - \mu}{kT}} - 1}. \quad (9)$$

Для бозе-газу існує така гранична температура  $T_0$ , що хімічний потенціал  $\mu$  перетворюватиметься в нуль, якщо  $T \leq T_0$ . Перехід бозонів при  $T \leq T_0$  на так званий нульовий рівень енергії називають бозе-конденсацією.

Якщо розглядати рівноважне випромінювання як фотонний газ і застосувати до нього розподіл Бозе-Ейнштейна, отримаємо для спектральної густини енергії рівноважного випромінювання *формулу Планка*:

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (10)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 2.13.** Використавши функцію розподілу за енергіями, отримати розподіл за швидкостями для нерелятивістських ферміонів з напівцілим спіном. Подати графічний вигляд отриманої функції при абсолютному нулі температур.

**Розв'язок:**

Кількість станів з розрахунку на одиницю об'єму імпульсів в інтервалі  $p \in [p, p + dp]$  з урахуванням двох різних орієнтації спіну визначатиметься рівністю

$$\rho(p)dp = \frac{8\pi}{h^3} p^2 dp.$$

Враховуючи нерелятивістське співвідношення між імпульсом і швидкістю  $p = mv$ , отримаємо:

$$\rho(v)dv = \frac{8\pi}{h^3} m^3 v^2 dv.$$

Якщо помножити цю рівність на функцію розподілу Фермі і врахувати, що для нерелятивістських частинок  $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$ , знайдемо:

$$dn(v) = \frac{8\pi}{h^3} m^3 \frac{v^2 dv}{e^{\frac{mv^2 - 2\mu}{2kT}} + 1}.$$

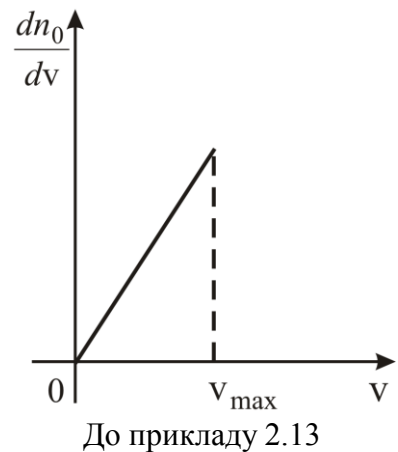
Звідси при абсолютному нулі температур матимемо:

$$dn_0(v) = \begin{cases} \frac{8\pi}{h^3} m^3 v^2 dv & \text{коли } v < v_{\max}, \\ 0 & \text{коли } v > v_{\max}, \end{cases}$$

де  $v_{\max} = \sqrt{\frac{2\mu_\Phi}{m}}$ ,  $\mu_\Phi$  – енергія Фермі при

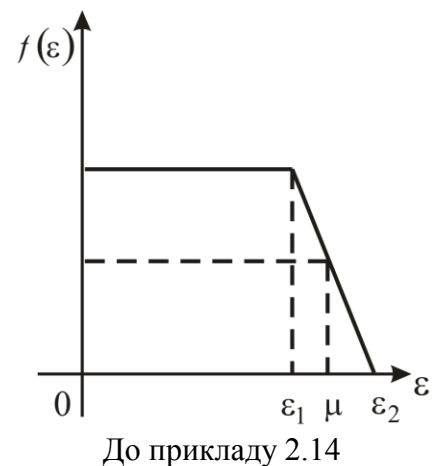
$T = 0$  К. Графік функції розподілу  $\frac{dn_0(v)}{dv}$

зображено на малюнку.



**Приклад 2.14.** Відшукати залежність теплоємності електронного газу від температури при низьких температурах. Пов'язати здобутий результат з труднощами класичної електронної теорії.

Вказівка: Для розв'язання задачі замінити функцію розподілу Фермі  $f_\Phi(\varepsilon_\alpha)$  наближеною функцією показаною на малюнку. Пунктирна ділянка кривої – справжня крива. Нахил прямолінійної ділянки збігається з нахилом дотичної до справжньої кривої в точці  $\varepsilon_\alpha = \mu$  ( $\varepsilon_\alpha$  – енергія частинки,  $\mu$  – енергія Фермі).



**Розв'язок:**

Нехай  $\alpha$  – кут між прямолінійною ділянкою і віссю енергії. Тоді

$\operatorname{tg} \alpha = |f'(\mu)|$ . Після диференціювання знайдемо, що  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{4kT}$ .

Наближений графік розподілу Фермі зображений на малюнку, де  $\varepsilon_1 = \mu - 2kT$ ,  $\varepsilon_2 = \mu + 2kT$ . Повна енергія визначатиметься із співвідношення

$$E = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_2} \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Замінюючи  $f(\varepsilon)$  одиницею в інтервалі  $[0, \varepsilon_1]$  і  $\frac{1}{2}$  – в інтервалі  $[\varepsilon_1, \varepsilon_2]$ , наближено знайдемо

$$E \approx \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \left[ \frac{2}{5} \varepsilon_1^{5/2} + \left( \varepsilon_2^{5/2} - \varepsilon_1^{5/2} \right) \right].$$

Припускаючи, що  $kT \ll \mu$ , знайдемо:

$$\varepsilon_1^{5/2} = (\mu - 2kT)^{5/2} = \mu^{5/2} \left[ 1 - \frac{5}{2} \frac{2kT}{\mu} + \frac{1}{2} \frac{5}{2} \left( \frac{5}{2} - 1 \right) \left( \frac{2kT}{\mu} \right)^2 \right];$$

$$\varepsilon_2^{5/2} = (\mu + 2kT)^{5/2} = \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5}{2} \frac{2kT}{\mu} + \frac{1}{2} \frac{5}{2} \left( \frac{5}{2} - 1 \right) \left( \frac{2kT}{\mu} \right)^2 \right];$$

$$E = E_0 \left[ 1 + \frac{15}{2} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right].$$

Замінили  $\mu$  його значенням при абсолютному нулі.

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \approx \frac{9}{2} Nk \left( \frac{kT}{\mu} \right).$$

При кімнатних температурах  $kT/\mu \approx (10^{-2} \div 10^{-3})$ , що й пояснює мізерну теплоємність  $C_V$  електронного газу.

**Відповідь:**  $C_V \approx \frac{9}{2} Nk \left( \frac{kT}{\mu} \right).$

**Приклад 2.15.** Квантовий розподіл ідеального газу за енергіями

можна подати, як відомо, за допомогою формули  $dN = \frac{8\pi^4 V (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{h^3 (A^{-1} e^{\varepsilon/kT} \pm 1)}$ ,

де  $A = e^\mu$ . Очевидно, що коли  $A^{-1} e^{\varepsilon/kT} \gg 1$  квантовий розподіл перейде в класичний. При протилежній нерівності настає так зване виродження газу, тобто він зовсім перестав підлягати класичній статистиці. Виходячи з цих умов, визначити критерій виродження газу.

**Розв'язок:**

Для виконання нерівності  $A^{-1}e^{\varepsilon/kT} \gg 1$  при енергіях  $\varepsilon \approx kT$ , необхідно, щоб  $A^{-1} \gg 1$ . Припустимо, що ця нерівність виконується. Тоді квантовий розподіл перейде у класичний, тобто

$$\left(A^{-1}e^{\varepsilon/kT} \pm 1\right)^{-1} = Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}};$$

$$dN = A \frac{2\pi}{h^3} V(2m)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Сталу  $A$  відшукаємо з умови

$$\int dN = N,$$

$$A \frac{2\pi}{h^3} V(2m)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = N,$$

де

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2},$$

тоді

$$A^{-1} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Отже, виродження настає тоді, коли

$$A^{-1} = \frac{1}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (11)$$

Отже, критерій (11) містить кілька параметрів: масу частинок, температуру і концентрацію газу. Як і слід було сподіватись, нерівність виконується при низьких температурах і порушується при високих. Отже, при низьких температурах повинні проявляти себе квантові ефекти. Виконанню нерівності (11) повинна сприяти також велика концентрація частинок газу і, нарешті, мала маса частинок. Отже, виродження газу можуть зумовлювати: низька температура, велика концентрація, мала маса частинок газу.

**Відповідь:**  $A^{-1} = \frac{1}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \ll 1.$

**Приклад 2.16.** Відшукати максимальну енергію, електрона провідності в металі (енергію Фермі) при 0 К. Оцінити значення цієї енергії для міді, вважаючи, що на кожний атом припадає один електрон провідності. При якій температурі найімовірніша енергія молекули газу,

що підлягає класичній статистиці (невиродженого газу), дорівнює енергії Фермі електрона?

**Розв'язок:**

При абсолютному нулі розподіл Фермі має вигляд

$$dN(\vec{p}) = 2 \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z, \text{ коли } p < p_{\max};$$
$$dN(\vec{p}) = 0, \text{ коли } p > p_{\max}; \ddot{.}$$

При цьому  $p_{\max}$  визначається співвідношенням

$$\varepsilon_{\max} = \mu = \frac{p_{\max}^2}{2m}.$$

Звідси для повного числа електронів і для енергії Фермі знайдемо

$$N = 2 \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_{\max}^3 = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m\mu)^{3/2};$$
$$\mu = \frac{3^{2/3} h^2 n^{2/3}}{(8\pi)^{2/3} 2m},$$

де  $n = \frac{N}{V}$  – число електронів в одиниці об'єму. Для обчислення  $n$  скористаємось співвідношенням

$$n = \frac{N_A}{A} \rho,$$

де  $N_A$  – стала Авогадро;  $A$  – масове число;  $\rho$  – густина газу. Для міді  $\rho = 8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $A = 60$ . Тому  $n = 9 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ;  $\mu = 1,25 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ .

З умови  $\mu = kT$  знаходимо температуру виродження

$$T = \frac{\mu}{k} = 10^5 \text{ К}.$$

**Відповідь:**  $T = 10^5 \text{ К}$ .

**Приклад 2.17.** Відшукати залежність енергії електронного газу від температури поблизу абсолютного нуля.

**Розв'язок:**

Енергію електронного газу можна відшукати з формули, врахувавши (5) і (6)

$$E = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}, \text{ де } a = \frac{g_s m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}.$$

Виконаємо в цьому виразі однократне інтегрування за частинами:

$$E = aV \left[ \frac{2}{5} \frac{\varepsilon^{5/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \Big|_0^\infty + \frac{2}{5kT} \int_0^\infty \frac{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \varepsilon^{5/2} d\varepsilon}{\left( e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1 \right)^2} \right].$$

Перший доданок у квадратних дужках дорівнює нулю. У другому доданку перейдемо до нової змінної інтегрування  $x = e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}$ . Після підстановки отримаємо:

$$E = \frac{2aV}{5} \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty \frac{(\mu + xkT)^{5/2} e^x dx}{(e^x + 1)^2}.$$

Коли температура наближаються до абсолютного нуля, тоді  $\mu \approx \mu_0$  і

$$E = \frac{2aV}{5} \mu_\phi^{5/2} \int_{-\frac{\mu_\phi}{kT}}^\infty \left( 1 + \frac{kT}{\mu_\phi} x \right)^{5/2} \frac{e^x dx}{(e^x + 1)^2}.$$

Припустимо, що відношення  $\frac{kT}{\mu_\phi} \ll 1$ . Крім того, функція

$$f(x) = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}$$

значно відмінна від нуля тільки в області  $|x| \leq 1$ . Тому перший співмножник підінтегральної функції можна розкласти в ряд і обмежитися першими трьома доданками:

$$\left( 1 + \frac{kT}{\mu_\phi} x \right)^{5/2} \approx 1 + \frac{5}{2} \frac{kT}{\mu_\phi} x + \frac{15}{8} \left( \frac{kT}{\mu_\phi} x \right)^2.$$

Тоді

$$E = \frac{2aV}{5} \mu_\phi^{5/2} \left[ \int_{-\frac{\mu_\phi}{kT}}^\infty f(x) dx + \frac{5}{2} \frac{kT}{\mu_\phi} \int_{-\frac{\mu_\phi}{kT}}^\infty x f(x) dx + \frac{15}{8} \left( \frac{kT}{\mu_\phi} \right)^2 \int_{-\frac{\mu_\phi}{kT}}^\infty x^2 f(x) dx \right].$$

Коли  $T \rightarrow 0$  нижню границю можна замінити на  $-\infty$ . Перший інтеграл у квадратних дужках розрахувати неважко:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{e^x dx}{(e^x + 1)^2} = - \int_{-\infty}^\infty d \left( \frac{1}{e^x + 1} \right) = 1.$$



Другий доданок містить інтеграл від непарної функції в інтервалі  $(-\infty, \infty)$  і тому дорівнює нулю. Третій інтеграл дорівнює

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}.$$

Оскільки  $\mu_\phi = \varepsilon_\phi$ , а згідно формули (3)  $\mu_\phi = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ , де  $n = \frac{N}{V}$ .

Крім того  $a = \frac{g_s m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}$ , де  $g_s = 2s + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$  – для електронного газу.

Тому отримуємо, що

$$\frac{2aV}{5} \mu_\phi^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_\phi,$$

отже, остаточно маємо

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_\phi \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\varepsilon_\phi} \right)^2 \right].$$

Шуканий вираз на якісному рівні вірно зображає залежність енергії від температури коли  $T \rightarrow 0$ . Більш точний розрахунок враховує зміну хімічного потенціалу при зменшенні температури (2) і при водить до формули

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_\phi \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_\phi} \right)^2 \right].$$

**Відповідь:**  $E = \frac{3}{5} N \varepsilon_\phi \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\varepsilon_\phi} \right)^2 \right].$

**Приклад 2.18.** Хімічний потенціал  $\mu$  бозе-газу шукають з рівняння

$$\frac{N}{V} = 2\pi(2s+1)(2mkT)^{3/2} h^{-3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^{z-(\mu/kT)} - 1},$$

де  $s$  – спін частинки і  $z = \frac{\varepsilon}{kT}$ . Визначити температуру бозе-конденсації.

**Розв'язок:**

Шукане значення температури визначаємо з рівняння

$$\frac{N}{V} = 2\pi(2s+1)(2mkT)^{3/2} h^{-3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^{z-(\mu/kT)} - 1},$$

де у випадку бозе-конденсації  $\mu = 0$ . Тоді інтеграл  $\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1}$  є табличним і дорівнює

$$\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} = \frac{\pi^2}{6}, \text{ де } z = \frac{\varepsilon}{kT}.$$

Тоді

$$T_0 = \left( \frac{Nh^3}{V} \frac{6}{\pi^2} \frac{1}{2\pi(2s+1)} \right)^{2/3} \frac{1}{2mk} = \frac{3,31\hbar^2}{mk} \left( \frac{N}{V(2s+1)} \right)^{2/3}.$$

**Відповідь:**  $T_0 = \frac{3,31\hbar^2}{mk} \left( \frac{N}{V(2s+1)} \right)^{2/3}.$

**Приклад 2.19.** Враховуючи той факт, що коли  $T < T_0$  кількість бозонів в станах з додатною енергією ( $\varepsilon > 0$ ) можна визначити за допомогою функції розподілу

$$dN'(\varepsilon) = \frac{(2s+1)Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1},$$

відшукати кількість частинок  $N'$  в стані з енергією, рівною нулю. Загальну кількість частинок позначити як  $N$ .

**Розв'язок:**

Загальна кількість частинок  $N'$  з енергією  $\varepsilon > 0$  визначатиметься формулою

$$N'(\varepsilon) = \frac{(2s+1)Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}.$$

Введемо заміну  $z = \frac{\varepsilon}{kT}$  і перетворюємо вираз для  $N'$  до вигляду

$$N' = 2\pi(2s+1)(2mkT)^{3/2} h^{-3} V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1}.$$

Але відповідно до попередньої задачі  $N$  і  $T_0$  пов'язані між собою співвідношенням

$$N = 2\pi(2s+1)(2mkT_0)^{3/2} h^{-3} V \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1}.$$

Отже,

$$\frac{N'}{N} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}.$$

Шукана кількість частинок  $N''$  в стані, що відповідає нулевому значенню енергії, дорівнює

$$N'' = N - N'$$

або

$$N'' = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right].$$

**Відповідь:**  $N'' = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right].$

**Задачі для розв'язку:**

**2.95** Показати, що функція розподілу Фермі-Дірака  $f_\Phi = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}$  в

граничному випадку  $T \rightarrow 0$  К перетворюється в одиницю при всіх значеннях  $\epsilon_\alpha < \mu$  і в нуль – при  $\epsilon_\alpha > \mu$ . Дати графічну інтерпретацію результату на діаграмі  $f_\Phi, \epsilon_\alpha$ .

**2.96** Використавши результат прикладу 2.13, розрахувати середню і середньоквадратичну швидкості, а також середнє значення величини, оберненої швидкості, при  $T = 0$  К.

**Відповідь:**  $\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v dn_0(v)}{\int_0^\infty dn_0(v)} = \frac{3}{4} v_{\text{нім}}; \overline{v^2} = \frac{3}{5} v_{\text{ф}}^2; \overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = \frac{3}{2} \frac{1}{v_{\text{ф}}},$  де  $v_{\text{нім}} = \sqrt{\frac{2\mu_\Phi}{m}}$

**2.97** Енергія  $1 \text{ см}^3$  електронного газу з достатньою точністю дорівнює  $E = E_0 + \frac{2\pi^4 n_0 m k^2}{\hbar^2} \left( \frac{8\pi}{3n_0} \right)^{2/3} T^4$ , де  $n_0$  – кількість електронів в  $1 \text{ см}^3$ . Виходячи з цієї формули, обчислити питому теплоємність електронного газу в сріблі і порівняти її з теплоємністю атомів, що містяться в тому самому об'ємі срібла. Температуру взяти 300 К.

**Відповідь:**  $c = \frac{\pi^2 n_0 m k^2}{h^2} \left( \frac{8\pi^2}{3n_0} \right)^{2/3} T$ , де  $n_0 = \frac{N_A}{A} \rho = 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Тому  $c \approx 12,6 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ . Теплоємність атомів срібла, за класичною теорією,

$c_{\text{кл}} = 3n_0k = 2,5 \cdot 10^3$  Дж/(кг · К). Отже додаткова теплоємність електронів при цій температурі становить тільки 0,5% теплоємності кристалічної решітки.

**2. 98** Користуючись знайденим критерієм (11) виродження газу, отриманий у прикладі 2.15, показати, що електронний газ у сріблі при температурі  $T = 300$  К з достатньою точністю можна вважати виродженим.

**Відповідь:**  $\frac{1}{nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \approx 4 \cdot 10^{-5} \ll 1$ .

**2. 99** Відшукати енергію електронного газу при 0 К. Кількість електронів дорівнює  $N$ .

**Відповідь:**  $E_0 = \frac{3}{5} N\mu_\phi$ .

**2. 100** Відшукати теплоємність і ентропію нерелятивістського виродженого фермі-газу при температурах, відмінних від абсолютного нуля.

**Відповідь:**  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2\mu_\phi} nk^2 T \left[ 1 - \frac{3}{10} \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu_\phi} \right)^2 \right];$

$$S = \frac{\pi^2}{2\mu_\phi} nk^2 T \left[ 1 - \frac{\pi^2}{10} \left( \frac{kT}{\mu_\phi} \right)^2 \right].$$

**2. 101** Відшукати кількість зіткнень електронів зі стінкою у нерелятивістському електронному газі при абсолютному нулі температур.

**Відповідь:**  $\nu = \frac{h}{32m\pi^{1/3}} \left( \frac{3N}{V} \right)^{4/3}$ , де  $N$  – кількість електронів в об'ємі  $V$ .

**2. 102** Визначити для ферміонів енергію тих рівнів, імовірності заповнення яких відповідно дорівнюють 0,1 і 0,9.

**Відповідь:**  $\varepsilon_i = \mu + kT \ln 9$ ;  $\varepsilon_j = \mu - kT \ln 9$ .

**2. 103** Якою повинна бути густина електронного газу з температурою  $T = 10^5$  К, щоб можна було використати статистику Максвелла-Больцмана? Яких висновків можна дістати щодо функції розподілу електронів у плазмі?

**Відповідь:**  $\frac{N}{V} \ll 10^{29} \text{ м}^{-3}$ .

**2. 104** Якою буде імовірність заповнення електронами у металі енергетичного рівня, розташованого на 0,01 eВ нижче рівня Фермі, при температурі 200 К?

**Відповідь:**  $f(\varepsilon_i) \approx 0,6$ .

**2. 105** Відшукати частку вільних електронів в металі при 0 К, кінетична енергія котрих більша за половину від максимальної.

**Відповідь:**  $\frac{n_1}{n} = 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}} \approx 0,65$ .

**2. 106** Розрахувати енергію Фермі при  $T = 0$  К для срібла, припускаючи, що ефективна маса руху електрона у полі кристалічної решітки дорівнює масі вільного електрона. Концентрація вільних електронів у металевому сріблі дорівнює  $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

**Відповідь:**  $\mu_{\text{ф}} \approx 5 \text{ eВ}$ .

**2. 107** Розрахувати найбільш імовірну і середню швидкості вільних електронів у сріблі при  $T = 0$  К, якщо відомо, що концентрація вільних електронів у металевому сріблі дорівнює  $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

**Відповідь:**  $v_{\text{нім}} \approx 1,3 \cdot 10^8 \text{ см/с}$ ;  $\bar{v} \approx 0,97 \cdot 10^8 \text{ см/с}$ .

**2. 108** Розрахувати хімічний потенціал сильно виродженого електронного газу при температурі, що відмінна від абсолютного нуля. Виконати відносну оцінку у відсотках, порівнявши енергії Фермі металевого натрію при  $T_2 = 300$  К і при  $T_1 = 0$  К, якщо концентрація вільних електронів в натрії дорівнює  $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

**Відповідь:**  $\mu \approx \mu_{\text{ф}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_{\text{ф}}} \right)^2 \right]$ ;  $\frac{\mu_{\text{ф}} - \mu}{\mu_{\text{ф}}} = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_{\text{ф}}} \right)^2 \approx 0,6 \cdot 10^{-4}$ .

**2. 109** Знайти тиск електронного газу при  $T = 0$  К. Записати рівняння стану електронного газу при такій температурі.

**Вказівка:** Скористатися співвідношенням  $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$  (це співвідношення яке вводить в елементарній кінетичній теорії, справджується і для електронного газу).

**Відповідь:**  $P = \frac{3^{2/3} h^2}{20m\pi^{2/3}} n^{5/3}$ , де  $n = \frac{N}{V}$ , а  $PV^{5/3} = C$  – рівняння стану, де константа  $C = \frac{3^{2/3} N^{5/3}}{20m\pi^{2/3}}$ .

**2. 110** Визначити коефіцієнт ізотермічного стиску  $k_e = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  електронного газу при  $T = 0$  К. Дати числову оцінку цього коефіцієнту для лужних металів, у яких концентрація електронів  $n = 10^{22}$  см<sup>-3</sup>.

**Відповідь:**  $k_e = \frac{3}{5p} \approx 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/Н.

**2. 111** Відшукати термодинамічний потенціал  $\Phi$ , вільну енергію  $F$  і ентальпію  $H$  виродженого фермі-газу коли  $T \neq 0$  К.

**Відповідь:**  $\Phi \approx N\mu_\phi \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_\phi} \right)^2 \right]$ ;  $F \approx \frac{3}{5} N\mu_\phi \left[ 1 - \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu_\phi} \right)^2 \right]$ ;

$H \approx N\mu_\phi \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu_\phi} \right)^2 \right]$ .

**2. 112** Показати, що коефіцієнт ізотермічного стиску  $k_e = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  виродженого електронного газу дорівнює  $\frac{3}{2} \frac{1}{n\mu_\phi}$ . Порівняти значення коефіцієнту  $k_e$ , отримане за допомогою цієї формули для натрію, з його експериментальним значенням  $k_{\text{екс}}^{\text{Na}} = 15 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/Н. Густина електронів для натрію вважати рівною  $2,5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>.

**Відповідь:**  $k_e^{\text{Na}} = 12 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/Н.

**2. 113** Відшукати питому електронну теплоємність (на одиницю маси) для літію і натрію, припускаючи, що валентні електроні в обох

випадках можна розглядати як вільні. Густини літію і натрію дорівнюють відповідно 0,534 і 0,97 г/см<sup>3</sup>.

**Відповідь:**  $c_V^{\text{Li}} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu_\phi} = 0,258 \cdot 10^{-4} T \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{К}}; c_V^{\text{Na}} = 0,1166 \cdot 10^{-4} T \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{К}}.$

**2. 114** Відшукати кількість станів  $\rho(\varepsilon)d\varepsilon$ , граничний імпульс  $p_0$  і енергію Фермі  $\mu_0$  при абсолютному нулі температур для ультрарелятивістського електронного газу з  $N$  частинок в об'ємі  $V$ . Енергія частинки пов'язана з імпульсом  $p$  співвідношенням  $\varepsilon = cp$  (де  $c$  – швидкість світла).

**Відповідь:**  $\rho(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \varepsilon^2, p_0 = h \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3}, \mu_0 = ch \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3}.$

**2. 115** Для ультрарелятивістського електронного газу відшукати: а) повну і середню енергію однієї частинки при  $T = 0 \text{ К}$ ; б) зв'язок між тиском  $p$  і повною енергією  $E$ .

**Відповідь:** а)  $E = \frac{3}{4} N\mu_0; \bar{\varepsilon} = \frac{3}{4} \mu_0;$  б)  $p = \frac{1}{3} \frac{E}{V}.$

**2. 116** Відшукати кількість зіткнень за одиницю часу з одиничною площадкою стінки в ультрарелятивістському повністю виродженому електронному газі.

**Відповідь:**  $\nu = \frac{c}{4V} \frac{E}{V}$  (де  $c$  – швидкість світла).

**2. 117** Розрахувати теплоємність виродженого ультрарелятивістського електронного газу.

**Відповідь:**  $c_V^{(e)} = \pi^2 Nk \frac{kT}{\mu_\phi}.$

**2. 118** Отримати рівняння стану релятивістського повністю виродженого електронного газу, у якого енергія електрона  $\varepsilon$  пов'язана з імпульсом згідно формули:  $\varepsilon^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4$  (де  $m_0$  – маса спокою електрона).

**Відповідь:**  $P = \frac{m_0^4 c^5}{4h^3} \left( \frac{1}{3} \text{sh } z - \frac{8}{3} \text{sh} \frac{z}{2} + z \right),$  де  $z = 4 \text{Arcsh} \frac{p_0}{m_0 c},$   $p_0$  – граничний імпульс.

**2. 119** Відшукати повну енергію  $E$  і теплоємність бозе-газу при температурі, що менша за температуру бозе-конденсації  $T_0$ .

Вказівка до розв'язку: Повну енергію коли  $T < T_0$  можна визначити за допомогою інтегралу

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon dN_{\varepsilon>0} = \frac{2\pi}{h^3} (2s+1)(2m)^{3/2} V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}.$$

За допомогою підстановки  $z = \frac{\varepsilon}{kT}$  попередній вираз зведеться до вигляду

$$E = \frac{2\pi}{h^3} (2s+1)(2m)^{3/2} V (kT)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1}.$$

**Відповідь:**  $E = 0,128(2s+1)\hbar^{-3}m^{3/2}V(kT)^{5/2}$ ;  $C_V = 0,32(2s+1)\hbar^{-3}Vk(mkT)^{3/2}$ .

**2. 120** Встановити температурну залежність ентропії  $S$ , тиску  $p$ , вільної енергії  $F$  і термодинамічного потенціалу  $\Phi$  бозе-газу коли  $T < T_0$ . Якими рисами подібний бозе-газ до насиченої пари коли його температура менша за температуру конденсації  $T_0$ ?

**Відповідь:**  $S = \frac{5}{3}\alpha T^{\frac{3}{2}}$ ,  $F = -\frac{2}{3}\alpha T^{\frac{5}{2}}$ ,  $p = \frac{2}{3}\frac{\alpha}{V}T^{\frac{5}{2}}$ ,  $\Phi = 0$ , де

$\alpha = 0,128(2s+1)\hbar^{-3}m^{3/2}V(k)^{5/2}$ . Коли  $T < T_0$  тиск бозе-газу не залежить від об'єму, внутрішня енергія, вільна енергія і ентропія пропорційні об'єму (якщо  $T = \text{const}$ ).

**2. 121** Отримати рівняння оборотного адіабатичного процесу для газу Бозе-Ейнштейна коли  $T < T_0$ .

**Відповідь:**  $VT^{3/2} = \text{const}$  або  $pV^{8/3} = \text{const}$ .

**2. 122** Подати температуру конденсації бозе-газу через густину частинок та виконати розрахунок для ізотопу гелію-4, якщо відомо, що спін атомів  $\text{He}^4$  дорівнює нулю, а молярний об'єм складає  $27,6 \text{ см}^3$ .

**Відповідь:**  $T_0 = \frac{3,31\hbar^2}{mk} \left( \frac{N}{V(2s+1)} \right)^{2/3}$ ;  $T_0^{\text{He}} = 3,13 \text{ К}$ .



**2. 123** Показати, що у випадку двохвимірного газу бозе-ейнштейнівська конденсація не має місця, якщо енергію частинки такого газу подати у вигляді  $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$ .

**Відповідь:** Повну кількість частинок можна визначити за допомогою формули  $N = L_1 L_2 \frac{2\pi m k T}{h^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l} e^{\frac{l\mu}{kT}}$ . Це рівняння не має розв'язку для  $\mu$  порядку  $\frac{1}{N}$ . І означає, що в системі відсутні рівні, кількість частинок на яких була б близькою до  $N$ .

**2. 124** Відшукати повну енергію двохвимірного бозе-газу, розглянутого у попередній задачі як функцію хімічного потенціалу  $\mu$  і температури  $T$ .

**Відповідь:**  $E = L_1 L_2 \frac{2\pi m (kT)^2}{h^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^2} e^{\frac{l\mu}{kT}}$ .

**2. 125** Відшукати зв'язок між тиском  $p$ , об'ємом  $V$  і повною енергією  $E$  ідеального газу, що підкоряється статистиці Бозе-Ейнштейна.

**Відповідь:**  $p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$ .

**2. 126** В рівнянні стану ідеального газу обрахувати першу поправку, обумовлену квантовою статистикою.

**Відповідь:**  $pV = NkT \left[ 1 \mp \frac{1}{2g} \frac{N}{V} \left( \frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]$ , де знак плюс – для ферміонів,

знак мінус – для бозонів,  $g = 2s + 1$  – кількість спінових станів частинки зі спіном  $s$ ,  $N$  – кількість частинок,  $V$  – об'єм газу.

**2. 127** Порівнюючи формулу Віна для  $\rho(\nu, T)$  з формулою Планка, з'ясувати, до якої температури в межах видимого спектру ( $750 \text{ нм} > \lambda > 400 \text{ нм}$ ) можна користуватись формулою Віна, не припускаючись помилки, яка перевищує 0,1%.

**Відповідь:** До  $T < 2700 \text{ К}$ .

**2. 128** Користуючись формулою Планка, отримати закон зміщення Віна  $\lambda_{\max} T = \alpha$  (де  $\alpha = \text{const}$ ). Подати  $\alpha$ , використавши універсальні сталі  $k, c, h$ .

**Відповідь:**  $\alpha = \frac{hc}{4,965k} \approx 0,2898 \text{ см} \cdot \text{К}.$

**2. 129** Відшукати температуру поверхні Сонця, вважаючи його абсолютно чорним тілом, якщо відомо, що максимум інтенсивності у випромінюванні Сонця припадає на зелену частину спектру з довжиною хвилі  $\lambda = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}.$

**Відповідь:**  $T = 6000 \text{ К}.$

**2. 130** Показати, користуючись корпускулярними уявленнями, що для тиску  $p$  рівноважного випромінювання має місце наступне співвідношення  $p = \frac{1}{3}u$  (де  $u$  – об'ємна густина енергії випромінювання).

**2. 131** Під час вибуху атомної бомби у центрі вибуху температура складає порядку  $10^8 \text{ К}.$  Відшукати світловий тиск у центрі вибуху, вважаючи, що випромінювання рівноважне.

**Відповідь:**  $p \approx 2,3 \cdot 10^{11} \text{ атм}.$

**2. 132** Отримати формулу для спектральної густини рівноважного випромінювання у двохвимірному випадку.

**Відповідь:**  $\rho(\nu, T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$

**2. 133** Використовуючи результат попередньої задачі, отримати закон Стефана-Больцмана і Віна для двохвимірного випадку.

**Відповідь:**  $u = \sigma^{(2)} T^2$ , де  $\sigma^{(2)} = 4,81 \frac{\pi k^3}{c^2 h^2} = \text{const}$ ;  $\lambda_{\max} T = \text{const}.$

**2. 134** Користуючись формулою Планка, відшукати кількість фотонів в одиниці об'єму з довжиною хвилі в інтервалі між  $\lambda$  і  $\lambda + d\lambda$ .

**Відповідь:**  $dn(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1}.$

**2. 135** Відшукати залежність кількості фотонів рівноважного випромінювання від повної енергії і об'єму.

**Відповідь:**  $N \sim V^{1/4} E^{3/4}$ .

**2. 136** Функціональна крива рівноважного випромінювання Планка має максимум при частоті  $\nu_0$ . Відшукати вираз для відношення частот  $\nu_0$ , що відповідають різним температурам.

**Відповідь:**  $\frac{\nu_0(T_1)}{\nu_0(T_2)} = \frac{T_1}{T_2}$ .

**2. 137** Відшукати загальну кількість фотонів в одиниці об'єму порожнини, що заповнена тепловим рівноважним випромінюванням при температурі 300 К.

**Відповідь:**  $n = 19,24\pi \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \approx 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ .

## 7. Основи теорії флуктуацій і броунівський рух

Відносну флуктуацію  $\delta_x$  параметру  $x$  можна розрахувати з рівності

$$\delta_x = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\Delta x^2} = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{(x - \bar{x})^2}. \quad (1)$$

Імовірність малих флуктуацій макроскопічної системи можна описати за допомогою розподілу Гауса:

$$dW(\Delta x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi|\Delta_1|}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\Delta_1}} d(\Delta x), \quad (2)$$

де

$$\Delta_1 = \frac{kT}{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_{x=x_0}}, \quad (3)$$

$x_0$  – рівноважне значення параметру  $x$ ,  $u(x)$  – потенціальна енергія, за допомогою якої можна розрахувати роботу під час вимушеного переходу системи у нерівноважний стан.

Імовірність малих флуктуацій однорідної системи можна подати як зміну її термодинамічних параметрів:

$$W \sim e^{\frac{\Delta V \Delta p - \Delta T \Delta S}{2kT}}. \quad (4)$$

Якщо в якості незалежних параметрів обрати об'єм  $V$  і температуру  $T$ , тоді

$$W \sim e^{-\frac{C_V \Delta T^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2}{2kT}}. \quad (5)$$

Ступінь залежності флуктуацій двох термодинамічних параметрів  $x$  і  $y$  можна охарактеризувати за допомогою коефіцієнту кореляції

$$r_{xy} = \frac{\overline{\Delta x \Delta y}}{\sqrt{\overline{\Delta x^2} \overline{\Delta y^2}}}, \quad (6)$$

Якщо  $x$  і  $y$  статистично незалежні, тоді  $r_{xy} = 0$ .

Величини  $V$  і  $T$  є статистично незалежними. Другою парою статистично незалежних термодинамічних параметрів є тиск  $p$  і ентропія  $S$ .

Середнє значення квадрата зміщення броунівської частинки за час  $t$  дорівнює

$$\overline{x^2} = 2Dt, \quad (7)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Випадкові «блукання» броунівської частинки у напрямку вісі  $Ox$  з тривалістю кроку  $\tau$  в часі можна описати за допомогою рівняння Ейнштейна-Смолуховського:

$$W_n(x|y) = \sum_{z=-\infty}^{+\infty} W_n(x|z) \cdot W_1(z|y), \quad (8)$$

де  $n \geq 1$ . Тут  $W_n(x|y)$  – імовірність потрапляння частинки за час  $t = n\tau$  з точки з координатою  $x$  у точку з координатою  $y$ , де  $a$  – довжина кроку. Крім того, мають місце наступні співвідношення:

$$W_0(x|y) = \delta_{x,y} = \begin{cases} 1 & \text{коли } x = y, \\ 0 & \text{коли } x \neq y, \end{cases} \quad (9)$$

$$W_1(x|y) = \frac{1}{2} \delta_{y,x-1} + \frac{1}{2} \delta_{y,x+1}. \quad (10)$$

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 2.20.** Довести, що середньоквадратичний відхил адитивної величини від її рівноважного значення дорівнює сумі середніх значень квадратів відхилень окремих часток цієї величини.

**Розв'язок:**

$$L = \sum_i L_i,$$

де  $L_i$  – значення  $i$ -ої частки фізичної величини  $L$ . Тому, наприклад, для двох часток

$$\overline{\Delta L^2} = \overline{\Delta L_1^2} + 2\overline{\Delta L_1 \Delta L_2} + \overline{\Delta L_2^2}.$$

Для незалежних часток

$$\overline{\Delta L_1 \Delta L_2} = 0.$$

Отже,

$$\overline{\Delta L^2} = \sum_{i=1}^2 \overline{\Delta L_i^2}.$$

Отриманий результат легко узагальнити методом математичної індукції на випадок  $k$  незалежних часток:

$$\overline{\Delta L^2} = \sum_{i=1}^k \overline{\Delta L_i^2}.$$

**Відповідь:**  $\overline{\Delta L^2} = \sum_{i=1}^k \overline{\Delta L_i^2}.$

**Приклад 2.21.** Показати, що відносна флуктуація будь-якої адитивної функції стану системи обернено пропорційна кореню квадратному з числа незалежних часток системи.

**Розв'язок:**

Користуючись наслідком попередньої задачі для адитивної функції стану системи маємо:

$$\overline{\Delta L^2} = \sum_{i=1}^N \overline{\Delta L_i^2},$$

де  $L_i$  – значення  $i$ -ої частки розглядуваної фізичної величини  $L$ . Якщо флуктуації величини  $L$  в різних підсистемах за порядком величини однакові одна по відношенню до одної, тоді  $\overline{\Delta L^2} \sim N \overline{\Delta L_i^2}$ . Середнє значення  $\bar{L} = \sum_{i=1}^N \bar{L}_i$  також пропорційне загальній кількості  $N$  частин системи. Отже, відносну флуктуації, у такому разі, можна подати як

$$\delta_L = \frac{1}{L} \sqrt{\overline{\Delta L^2}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Таким чином,  $\delta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ . Тому для макроскопічних систем флуктуації адитивних величин є дуже незначними.

**Відповідь:**  $\delta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$

**Приклад 2.22.** Як відомо, існування флуктуацій зумовлює існування межі чутливості всіх вимірювальних приладів. Показати, що

найменша маса, яку можна виміряти на прецизійних пружних терезах, дорівнює  $m = \sqrt{\alpha kT/g}$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт пружності,  $g$  – прискорення вільного падіння.

**Розв'язок:**

Позначимо через  $q$  вертикальну координату покажчика стрілки терезів, зображених на малюнку, відлічену від положення рівноваги для ненавантаженого приладу. Потенціальна енергія, що відповідає цій координаті,

$$U = \frac{1}{2} \alpha q^2.$$

На підставі теореми про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності дістаємо

$$\frac{1}{2} \alpha \overline{q^2} = \frac{kT}{2},$$

звідси

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{\alpha}. \quad (10)$$

Коли на терези покладено тягар, то зміщення  $q$  визначиться з умови

$$-\alpha q_1 + mg = 0,$$

або

$$q_1 = \frac{mg}{\alpha}.$$

Очевидно, що точність вимірювання  $m$  визначається точністю вимірювання величини  $q_1$ , тобто

$$\Delta q_1 = \frac{\Delta mg}{\alpha}.$$

Проте

$$\Delta q_1 = \sqrt{\overline{q_1^2}}.$$

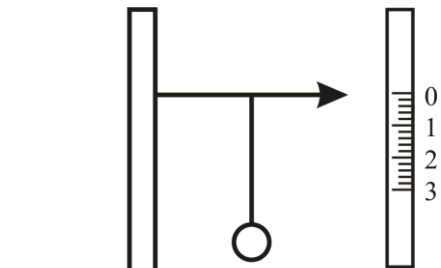
Враховуючи співвідношення (10), отримаємо

$$\Delta q_1 = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}, \text{ тоді } \frac{\Delta mg}{\alpha} = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}.$$

Звідси

$$\Delta m = \frac{\sqrt{\alpha kT}}{g}.$$

**Відповідь:**  $\Delta m = \frac{\sqrt{\alpha kT}}{g}.$



До прикладу 2.22

**Приклад 2.23.** Припускаючи, що сукупність броунівських частинок – це ідеальний газ, що підкоряється законам гідродинаміки ідеальної ізотермічної рідини, отримати рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка. Вплив зовнішнього поля описати за допомогою потенціальної енергії  $U(\vec{r})$ ; силу опору вважати пропорційною першій степені швидкості; силами інерції знехтувати.

**Розв'язок:**

Враховуючи вихідні припущення, обумовлені умовою задачі, можна стверджувати, що зовнішню силу  $\vec{F}_1 = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$  і силу опору  $\vec{F}_2 = -\gamma\vec{v}$  зрівноважено градієнтом тиску  $p$ :

$$n(-\gamma\vec{v} - \vec{\nabla}U) = \vec{\nabla}p, \quad (11)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт опору,  $n$  – концентрація броунівських частинок.

Візьмемо дивергенцію від правої і лівої частини рівняння (11), враховуючи рівняння неперервності  $\text{div}(n\vec{v}) + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$  і рівняння стану ідеального газу  $P = nkT$ , отримаємо:

$$\begin{aligned} \text{div}n(-\gamma\vec{v} - \vec{\nabla}U) &= \text{div}\vec{\nabla}p, \\ -\gamma\text{div}(n\vec{v}) - \text{div}\vec{\nabla}U &= \text{div}\vec{\nabla}p \end{aligned}$$

або

$$-\gamma\vec{\nabla}(n\vec{v}) - \vec{\nabla}(n\vec{\nabla}U) = \vec{\nabla}\vec{\nabla}p,$$

враховуючи рівняння неперервності, маємо

$$\begin{aligned} \gamma\frac{\partial n}{\partial t} - \vec{\nabla}(n\vec{\nabla}U) &= \vec{\nabla}\vec{\nabla}p, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{1}{\gamma}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}p + n\vec{\nabla}U), \end{aligned}$$

враховуючи рівняння стану ідеального газу, маємо

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{\gamma}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}(nkT) + n\vec{\nabla}U)$$

або

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{\gamma}\vec{\nabla}(kT\vec{\nabla}n + n\vec{\nabla}U).$$

Густину імовірності можна вважати пропорційною густині незв'язаних частинок, тобто  $W \sim n$ . Тоді остання рівність набуде вигляду

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \vec{\nabla}\left(\frac{kT}{\gamma}\vec{\nabla}W + \frac{W\vec{\nabla}U}{\gamma}\right),$$

що й визначає зміну в часі імовірності броунівської частинки.

Відношення  $\frac{kT}{\gamma}$  являє собою коефіцієнт дифузії  $D$ . Тому

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \vec{\nabla} \left( D \vec{\nabla} W + \frac{W \vec{\nabla} U}{\gamma} \right).$$

Це і є шукане рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка.

**Відповідь:** 
$$\frac{\partial W}{\partial t} = \vec{\nabla} \left( D \vec{\nabla} W + \frac{W \vec{\nabla} U}{\gamma} \right).$$

**Приклад 2.24.** Використовуючи одновимірне рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка, отримане у прикладі 3, відшукати середній квадрат зміщення броунівської частинки, що рухається в однорідному полі сили тяжіння з прискоренням  $g$ .

**Розв'язок:**

Спрямуємо вісь  $Ox$  вздовж прискорення сили тяжіння і запишемо одновимірне рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка у вигляді

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial}{\partial x} W + \frac{W}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x} \right)$$

або

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left( W \frac{\partial U}{\partial x} \right). \quad (12)$$

Якщо помножити рівняння (12) перший раз на  $(x - x_0)$ , а другий раз на  $(x - x_0)^2$  та інтегрувати їх за змінною  $x$ , можна отримати наступні співвідношення:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \overline{(x - x_0)^2} &= 2D - \frac{2}{\gamma} \overline{(x - x_0) \frac{\partial U}{\partial x}}, \\ \frac{d}{dt} \overline{(x - x_0)} &= -\frac{1}{\gamma} \overline{\frac{\partial U}{\partial x}}. \end{aligned} \quad (13)$$

Оскільки  $\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = -mg = \text{const}$ , де  $m$  – маса броунівської частинки, тоді під час інтегрування рівнянь (13) з урахуванням початкових умов

$$\overline{(x - x_0)} \Big|_{t_0=0} = 0, \quad \overline{(x - x_0)^2} \Big|_{t_0=0} = 0,$$

відшукаймо

$$\overline{(x - x_0)} = \frac{mg}{\gamma} t, \quad (14)$$



$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt + \left(\frac{mg}{\gamma}\right)^2 t^2.$$

Звідси для середнього значення квадрату зміщення маємо:

$$\left[\overline{(x - x_0)} - \overline{(x - x_0)}\right]^2 = 2Dt.$$

Це співвідношення у випадку відсутності зовнішнього силового поля коли  $x_0 = 0$  спрощується:

$$\overline{x^2} = 2Dt.$$

**Відповідь:**  $\left[\overline{(x - x_0)} - \overline{(x - x_0)}\right]^2 = 2Dt.$

**Приклад 2.25.** Броунівська частинка здійснює випадкові «блукання» у напрямку вісі  $Ox$  з тривалістю кроку  $\tau$ . Імовірність зміщення частинки з точки, координата якої  $k\varepsilon$  (де  $k$  – ціле число і  $-N \leq k \leq N$ ) на віддаль  $\varepsilon$  праворуч або ліворуч відповідно дорівнює  $\frac{1}{2}\left(1 - \frac{k}{N}\right)$  і  $\frac{1}{2}\left(1 + \frac{k}{N}\right)$ .

Шляхом використання граничного переходу коли  $N \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow 0$  отримати рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка і з'ясувати характер зовнішньої сили, що діє на частинку.

**Розв'язок:**

Позначимо за  $W(k\varepsilon, s\tau)$  імовірність того, що частинка перебуває в точці з координатою  $k\varepsilon$  у момент часу  $s\tau$  та використовуючи вираз для імовірностей переходу, отримаємо наступне рівняння:

$$W(k\varepsilon, s\tau) = \frac{1}{2} \left\{ \left[ 1 - \frac{(k-1)\varepsilon}{N\varepsilon} \right] W[(k-1)\varepsilon, (s-1)\tau] + \left[ 1 + \frac{(k+1)\varepsilon}{N\varepsilon} \right] W[(k+1)\varepsilon, (s-1)\tau] \right\}$$

Віднімаючи з обох частин цього рівняння  $W[k\varepsilon, (s-1)\tau]$  і поділивши на  $\tau$ , зведемо його до вигляду

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \{W(k\varepsilon, s\tau) - W(k\varepsilon, (s-1)\tau)\} &= \frac{\varepsilon^2}{2\tau} \left\{ \frac{1}{\varepsilon^2} W((k-1)\varepsilon, (s-1)\tau) - 2W(k\varepsilon, (s-1)\tau) + \right. \\ &+ W((k+1)\varepsilon, (s-1)\tau) \left. \right\} + \frac{1}{\tau N} \left\{ \frac{(k+1)\varepsilon W((k+1)\varepsilon, (s-1)\tau) - (k-1)\varepsilon W((k-1)\varepsilon, (s-1)\tau)}{2\varepsilon} \right\} \end{aligned}$$

У граничному випадку коли  $N \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow 0$ , можна виконати заміну  $\frac{\varepsilon^2}{\tau} = D$ ,  $\frac{1}{\tau N} = f$ ,  $s\tau \rightarrow t$ ,  $k\varepsilon \rightarrow x$  і отримане вище співвідношення набуде вигляду рівняння Ейнштейна-Фоккера-Планка

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + f \frac{\partial}{\partial x} (xW(x, t)).$$

Порівнюючи це рівняння з загальним рівнянням (12) вказує на те, що у розглядуваному випадку на броунівську частинку діє квазіпружна сила  $F_x = -\gamma f x = -kx$ .

**Відповідь:** 
$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + f \frac{\partial}{\partial x} (xW(x, t)).$$

**Приклад 2.26.** Нехай частинка рухається вздовж вісі  $Ox$  так, що за кожний проміжок часу  $\tau$  вона із однаковою імовірністю може зміщуватись вправо або вліво на віддаль  $a$ . При цьому імовірність того, що частинка, яка розпочала свій рух з точки  $xa$ , за час  $t = \tau n$ , досягне точки  $ya$ , визначатиметься рівнянням Смолуховського

$$W_n(x|y) = \sum_{z=-\infty}^{+\infty} W_{n-1}(x|z) \cdot W_1(z|y),$$

де  $n \geq 1$ ,  $W_1(x|y) = \frac{1}{2} \delta_{y, x-1} + \frac{1}{2} \delta_{y, x+1}$ ,  $W_0(x|y) = \delta_{x, y}$ . Відшукати  $W_n(x|y)$ , розв'язавши рівняння Смолуховського і розглядаючи граничний випадок, коли  $n \gg 1$ .

**Розв'язок:**

**Приклад 2.27.** У даній задачі з урахуванням виразу для  $W_1(x|y)$  рівняння Смолуховського набуває вигляду:

$$W_n(x|y) = \frac{1}{2} W_{n-1}(x|y+1) + \frac{1}{2} W_{n-1}(x|y-1).$$

Якщо помножити обидві його частини на  $\xi^y$  і просумувати по  $y$ , отримаємо:

$$Q_n(\xi) = \frac{1}{2} \left( \xi + \frac{1}{\xi} \right) Q_{n-1}(\xi),$$

де

$$Q_n(\xi) = \sum_{y=-\infty}^{+\infty} W_n(x|y) \cdot \xi^y. \quad (15)$$

Враховуючи те, що

$$Q_0(\xi) = \sum_y W_0(x|y) \cdot \xi^y = \sum_y \delta_{x, y} \xi^y = \xi^x,$$

отже,

$$Q_n(\xi) = \left[ \frac{1}{2} \left( \xi + \frac{1}{\xi} \right) \right]^n \xi^x = \frac{1}{2^n} \sum_{m=-n}^n \frac{n! \xi^{x+m}}{\frac{1}{2}(n+m)! \frac{1}{2}(n-m)!}.$$

Порівнюючи останнє співвідношення з формулою (14), отримаємо

$$W_n(x|y) = \begin{cases} \frac{n! 2^{-n}}{\frac{1}{2}(n+y-x)! \frac{1}{2}(n-y+x)!} & \text{коли } |y-x| \leq n, \\ 0 & \text{коли } |y-x| > n. \end{cases}$$

Отриманий результат являє собою біноміальний розподіл. У граничному випадку, коли  $n \gg 1$  і  $|y-x| \ll n$ , за допомогою формули Стірлінга можна отримати співвідношення

$$W_n(x|y) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(x-y)^2}{2n}}.$$

**Відповідь:**  $W_n(x|y) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(x-y)^2}{2n}}.$

### Задачі для розв'язку:

**2. 138** Подати відносну флуктуацію енергії системи, що підкоряється канонічному розподілу, через середнє значення енергії і модуль канонічного розподілу  $\theta$ .

**Відповідь:**  $\delta_E = \frac{\theta}{\bar{E}} \sqrt{\frac{\partial \bar{E}}{\partial \theta}}.$

**2. 139** Користуючись розподілом Гіббса для системи із змінною кількістю частинок, подати  $\overline{\Delta N^2}$  через  $\left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}$ , де  $\mu$  – хімічний потенціал.

**Відповідь:**  $\overline{\Delta N^2} = \theta \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$

**2. 140** Визначити дисперсію і флуктуацію швидкості молекул газу, що підлягає розподілу Максвелла.

**Відповідь:**  $\overline{\Delta v^2} = \left( 3 - \frac{8}{\pi} \right) \frac{kT}{m}; \Delta = \sqrt{\left( 3 - \frac{8}{\pi} \right) \frac{kT}{m}}.$

**2. 141** Конденсатор, ємність якого дорівнює  $C$ , замкнено на опір  $R$ . Визначити середнє значення квадрата заряду конденсатора. Температура опору дорівнює  $T$ .

**Відповідь:**  $\overline{\Delta q^2} = kTC$ .

**2. 142** Коло з індуктивністю  $L$ , перебуває при температурі  $T$ . Відшукати середнє квадратичне відхилення сили струму в колі.

**Відповідь:**  $\overline{\Delta I^2} = \frac{kT}{L}$ .

**2. 143** Розглядаючи ідеальний газ як дещо ціле, і припускаючи, що для нього справджується теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності, показати, що відносна флуктуація енергії газу обернено пропорційна  $\sqrt{N}$ , де  $N$  – кількість молекул газу.

**Відповідь:**  $\delta_E = \frac{1}{\sqrt{3N}}$ .

**2. 144** Виконати доведення статистичної незалежності флуктуацій ентропії й тиску. Відшукати  $\overline{\Delta S^2}$  і  $\overline{\Delta p^2}$ .

**Відповідь:**  $\overline{\Delta S^2} = kC_p$ ,  $\overline{\Delta p^2} = \frac{kT}{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right]}$ .

**2. 145** Отримати вираз для  $\overline{\Delta N^2}$ , де  $N$  – кількість частинок, що перебувають в об'ємі  $V$ . Розглянути випадок нерелятивістського ідеального газу.

**Відповідь:**  $\overline{\Delta N^2} = kTN^2 \frac{1}{V^2} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]$ ,  $\overline{\Delta N_{\text{ід}}^2} = N$ .

**2. 146** Відшукати для ідеального газу коефіцієнт кореляції флуктуацій температури і тиску та розрахувати його для гелію (He) і водню (H<sub>2</sub>) за нормальних умов.

**Відповідь:**  $r_{\Delta T, \Delta p} = \sqrt{\frac{R}{C_p}}$ ;  $r_{\text{He}} = 0,63$ ,  $r_{\text{H}_2} = 0,53$ .

**2. 147** Відшукати коефіцієнт кореляції флуктуацій температури і ентропії для будь-якої простої системи.

**Відповідь:**  $r_{\Delta T, \Delta S} = \sqrt{\frac{C_p}{C_V}}$ .

**2. 148** Відшукати коефіцієнт кореляції флуктуацій об'єму і ентропії для гелію (He), водню (H<sub>2</sub>) та вуглекислого газу (CO<sub>2</sub>) за умови: а) середніх температур; б) високих температур. Гази вважати ідеальними.

**Відповідь:** а)  $r_{\text{He}} = 0,63$ ,  $r_{\text{H}_2} = 0,53$ ,  $r_{\text{CO}_2} = 0,5$ ; б)  $r_{\text{He}} = 0,63$ ,  $r_{\text{H}_2} = 0,47$ ,  $r_{\text{CO}_2} = 0,38$ .

**2. 149** Використавши змінні  $V$  і  $T$ , відшукати  $\overline{\Delta V \Delta P}$  і коефіцієнт кореляції флуктуацій для об'єму і тиску.

**Відповідь:**  $\overline{\Delta V \Delta P} = -kT$ ,  $r_{\Delta V, \Delta P} = \sqrt{\frac{C_V}{C_p}}$ .

**2. 150** Використавши формулу  $\overline{\Delta N^2} = \theta \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$ , що справджується

для великого канонічного ансамблю, відшукати  $\overline{\Delta n_i^2}$  для частинок, що підкоряються розподілу Фермі.

**Відповідь:**  $\overline{\Delta n_i^2} = \bar{n}_i (1 - \bar{n}_i)$ , де  $\bar{n}_i$  – середня кількість частинок в стані з енергією  $\epsilon_i$ .

**2. 151** Відшукати відносну флуктуацію кількості частинок для ідеального бозе-газу, якщо  $\mu \neq 0$ .

**Відповідь:**  $\delta_{n_i} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta n_i^2}}}{n_i} = \sqrt{1 + \frac{1}{n_i}}$ .

**2. 152** Група однакових броунівських частинок перебувають у зваженому стані під впливом однорідного поля сили тяжіння з прискоренням  $g$ . Користуючись тим, що у стаціонарному стані потік частинок відсутній, а їх розподіл можна описати за допомогою статистики Больцмана, відшукати зв'язок між рухливістю частинок  $b$  і коефіцієнтом дифузії  $D$ .

**Відповідь:**  $D = kTb$ .

**2. 153** Відшукати число Авогадро з наступних дослідних фактів: середньо квадратичне зміщення частинок гумігуту як наслідок їх броунівського руху у гліцерині при температурі 20°C у деякому

фіксованому напрямку за 5 хв складає 1,4 мкм. В'язкість гліцерину

$$\eta = 1,49 \frac{\text{Г}}{\text{см} \cdot \text{с}}, \text{ радіус частинки } a = 0,4 \text{ мкм.}$$

**Відповідь:**  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

**2. 154** Відшукати середній квадрат флуктуаційного відхилення математичного маятника від вертикалі, якщо його довжина  $l$ , а маса підвісу  $m$ . Прискорення вільного падіння дорівнює  $g$ .

**Відповідь:**  $\overline{\varphi^2} = \frac{kT}{mgl}$ .

**2. 155** Відшукати для ізобаричного газового термометру границю чутливості, що обумовлена флуктуаціями. Газ вважати ідеальним; кількість молекул прийняти рівною  $N = 10^{22}$ .

**Відповідь:** Найменшу зміну температури  $(\Delta T)_0$ , що можна зареєструвати таким термометром, складає  $\frac{T}{\sqrt{N}}$ .

**2. 156** На тонкій кварцовій нитці з модулем кручення  $K = 10^{-6} \frac{\text{ерг}}{\text{рад}^2}$

висить легке дзеркальце. Відшукати границю чутливості приладу по відношенню до його кута повороту  $\varphi$ , якщо температура оточуючого середовища складає 300 К.

**Відповідь:**  $\varphi_0 = \sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{\frac{kT}{K}} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ рад.}$

### **8. Елементи теорії нерівноважних процесів**

У випадку малих відхилень адіабатично ізольованої системи від рівноважного стану швидкості зміни параметрів  $a_i$  визначають із співвідношень

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_{k=1}^n L_{ik} \frac{dS}{da_k}, \quad (1)$$

де  $n$  – кількість параметрів, що визначають ентропію  $S$  системи. Кінетичні коефіцієнти  $L_{ik}$  задовольняють принципу симетрії Онзагера:

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (2)$$

якщо термодинамічні потоки  $J_i = \frac{da_i}{dt}$  і спряжені до них сили  $X_i = \frac{\partial S}{\partial a_i}$

обрані так, що швидкість зміни ентропії замкненої системи можна подати за допомогою формули

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n J_i X_i. \quad (3)$$

Кількість частинок системи, радіус-вектори яких у даний момент часу належать проміжку  $\vec{r} \div \vec{r} + d\vec{r}$  і вектори швидкостей – проміжку  $\vec{v} \div \vec{v} + d\vec{v}$ , дорівнює

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}. \quad (4)$$

Функція розподілу  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  є розв'язком кінетичного рівняння Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = I_{\text{зіт}}. \quad (5)$$

де  $\vec{F}$  – зовнішня сила, що діє на частинку масою  $m$ . Інтеграл зіткнень  $I_{\text{зіт}}$  можна подати так:

$I_{\text{зіт}} = \int \sin \theta d\theta d\varphi \int \sigma(\theta, \varphi) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \cdot [f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t) f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) - f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)] d\vec{v}_2$ ,  
де  $\vec{v}_1 \equiv \vec{v}$ ,  $\vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$  – швидкості частинок до і після зіткнення,  $\sigma(\theta, \varphi)$  – диференціальний ефективний переріз розсіювання.

У наближенні парних співударів середня довжина вільного пробігу обернено пропорційна густині газу і у випадку маквеллівського розподілу молекул за швидкостями визначається за допомогою формули

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}, \quad (6)$$

де  $n$  – концентрація частинок,  $\sigma$  – ефективний переріз.

Кінетичне рівняння Больцмана у наближенні часу релаксації має вигляд

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (7)$$

де  $f_0$  – рівноважна функція розподілу,  $\tau$  – час релаксації.

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 2.28.** Під час розгляду термоелектричних явищ у металах і напівпровідниках зручно обрати в якості термодинамічних потоків густину електричного струму  $\vec{j}$  і густину потоку тепла  $\vec{Q} = \vec{\omega} + \frac{\eta}{e} \vec{j}$ , де  $\vec{\omega}$  – густина потоку енергії,  $\eta$  – електрохімічний потенціал носіїв заряду,  $e$  – елементарний заряд. Відшукати сили, що спряжені з потоками, для яких виконується принцип симетрії кінетичних коефіцієнтів Онзагера.

**Розв'язок:**

Питома ентропія носіїв струму є функцією густини електричного заряду  $\rho$  і питомої енергії носіїв  $\varepsilon$ . Тому

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \left( \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right)_{\rho} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \left( \frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_{\varepsilon} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (8)$$

Використовуючи закони збереження електричного заряду й енергії

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} &= 0, \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\omega} &= 0, \end{aligned}$$

а також враховуючи співвідношення для похідних

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right)_{\rho} = \frac{\eta}{eT},$$

виконаємо перетворення рівняння (8) і зведемо його до вигляду

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{\vec{\omega} + \frac{\eta}{e} \vec{j}}{T} = \vec{j} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \left( \frac{\eta}{e} \right) + \left( \vec{\omega} + \frac{\eta}{e} \vec{j} \right) \vec{\nabla} \frac{1}{T}. \quad (9)$$

Наслідком інтегрування рівності (9) по об'єму  $V$  для замкненої системи буде наступне співвідношення:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \int_V \vec{j} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \left( \frac{\eta}{e} \right) dV + \int_V \left( \vec{\omega} + \frac{\eta}{e} \vec{j} \right) \vec{\nabla} \frac{1}{T} dV, \quad (10)$$

тут враховано, що на поверхні, що обмежує об'єм  $V$ , виконується умова  $j_n = \omega_n = 0$ .

Співвідношення (10) є подібним до (3). Тому сили, що є спряженими до термодинамічних потоків  $\vec{j}$  і  $\vec{Q} = \vec{\omega} + \frac{\eta}{e} \vec{j}$ , відповідно дорівнюють

$$\frac{1}{T} \vec{\nabla} \left( \frac{\eta}{e} \right) \text{ і } \vec{\nabla} \frac{1}{T}.$$

**Відповідь:**  $\vec{j} = \frac{1}{T} \vec{\nabla} \left( \frac{\eta}{e} \right), \quad \vec{Q} = \vec{\nabla} \frac{1}{T}.$

**Приклад 2.29.** Використовуючи принцип симетрії Онзагера, отримати кінетичні коефіцієнти для ізотропного кристалу, враховуючи його питому електропровідність  $\gamma$ , диференціальну термо-ЕРС  $\alpha$ , коефіцієнт теплопровідності  $\chi$ .

**Розв'язок:**



Обираючи в якості термодинамічних потоків густину електричного струму  $\vec{j}$  і густину потоку тепла  $\vec{Q}$ , можна за допомогою методу Онзагера записати:

$$\vec{j} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \left( \frac{\eta}{e} \right) + L_{12} \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right),$$

$$\vec{Q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \left( \frac{\eta}{e} \right) + L_{22} \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right).$$

Звідки коли  $T = \text{const}$  з урахуванням того, що  $\eta = \eta' - e\phi$ , де  $\eta'$  – хімічний потенціал носіїв заряду у відсутності зовнішнього поля, отримаємо:

$$\vec{j} = \frac{1}{T} L_{11} \vec{E}.$$

Це означає, що  $L_{11} = \gamma T$ . Коли  $\vec{j} = 0$  відшукаймо диференціальну термо-ЕРС  $\alpha$  і коефіцієнт теплопровідності  $\chi$  у наступному вигляді:

$$\alpha = -\frac{1}{e} \frac{\vec{\nabla} \eta}{\vec{\nabla} T} = -\frac{L_{12}}{T L_{11}}; \quad \chi = -\frac{\vec{Q}}{\vec{\nabla} T} = \frac{L_{22} L_{21} - L_{12}^2}{T^2 L_{11}}.$$

Отже,

$$L_{12} = -\alpha T^2 \gamma, \quad L_{22} = T^2 (\chi + \alpha^2 \gamma T).$$

**Відповідь:**  $L_{12} = -\alpha T^2 \gamma, \quad L_{22} = T^2 (\chi + \alpha^2 \gamma T).$

**Приклад 2.30.** Показати, що за наявності зовнішнього поля  $U(\vec{r})$  стаціонарним розв'язком кінетичного рівняння Больцмана буде функція розподілу Максвелла-Больцмана.

**Розв'язок:**

За наявності зовнішнього поля  $U(\vec{r})$  кінетичне рівняння Больцмана має вигляд:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = I_{\text{зіт}}. \quad (11)$$

Функція розподілу Максвелла-Больцмана

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = A e^{-\left( \frac{mv^2}{2} + U(\vec{r}) \right) \frac{1}{kT}} \quad (12)$$

(де  $A = \text{const}$ ) перетворює в нуль ліву частину кінетичного рівняння. Інтеграл зіткнень  $I_{\text{зіт}}$  в рівнянні (11) для розподілу (12) теж дорівнює нулю, тому що має місце наступне співвідношення

$$f(\vec{r}, \vec{v}'_2) f(\vec{r}, \vec{v}'_1) = f(\vec{r}, \vec{v}_2) f(\vec{r}, \vec{v}_1),$$

в якому  $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$  – швидкості першої і другої частинок до і після зіткнення відповідно.

**Приклад 2.31.** Виконати оцінку величини коефіцієнту теплопровідності газу, грунтуючись на наступних положеннях: а) всі молекули рухаються з однаковою швидкістю  $v$ ; б) кожна молекула зазнає ізотропного розсіювання через інтервали часу  $\tau$ , однакові для всіх молекул; в) після розсіювання енергія кожної частинки точно дорівнює середній енергії молекули в точці, де відбулося розсіювання.

**Розв'язок:**

Нехай у газі існує постійний градієнт температури, спрямований вздовж вісі  $Ox$ . Припустимо також, що зміна температури  $\Delta T$  на довжині вільного пробігу  $\lambda = v\tau$  набагато менша самої температури  $T$ .

Потік тепла  $Q_x$ , визначається кількістю енергії, що переноситься за одиницю часу через одиничну площадку, перпендикулярно до вісі  $Ox$ , і градієнт температури  $\frac{\partial T}{\partial x}$  пов'язані співвідношенням

$$Q_x = -\chi \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (13)$$

де  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності.

Припускаючи, заради спрощення, що площадка розміщена у точці з координатою  $x=0$  і що кожна молекула рухається вільно протягом часу  $\tau$ , що передуює моменту проходження через цю площадку, отримаємо для середньої енергії, що переноситься однією молекулою, наступне співвідношення:

$$\bar{\varepsilon}(-\lambda \cos\theta) \approx \bar{\varepsilon}(0) - \lambda \cos\theta \left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x} \right)_{x=0},$$

де  $\theta$  – кут між напрямком швидкості молекули і віссю  $Ox$ . За одиницю часу через розглядувану площадку пройде деяка кількість молекул, напрямок руху яких визначатиметься кутом  $\theta$  в інтервалі між  $\theta$  і  $\theta + d\theta$ . Ця кількість молекул визначатиметься рівністю

$$dk = \frac{v}{2} n \sin\theta \cos\theta d\theta,$$

де  $n$  – загальна кількість молекул в одиниці об'єму. Тому повний потік енергії визначатиметься інтегралом:

$$Q_x = -\int_0^\pi \frac{\lambda}{2} \left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x} \right)_{x=0} \cos^2\theta \sin\theta n v d\theta = -\frac{\lambda v n}{3} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x}. \quad (14)$$

Враховуючи те, що

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x} = \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x},$$

прирівнюючи праві частини формул (13) і (14), отримаємо:

$$\chi = \frac{1}{3} c' n v \lambda,$$

де  $c' = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$  – теплоємність, віднесена до однієї молекули.

**Відповідь:**  $\chi = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) n v \lambda.$

**Приклад 2.32.** Використовуючи кінетичне рівняння Больцмана у  $\tau$ -наближенні для електронів провідності у металі, і вважаючи час релаксації  $\tau$  залежним тільки від енергії  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , отримати рівняння теплопровідності і співвідношення для визначення коефіцієнту теплопровідності  $\chi$  через інтеграли за енергією носіїв.

**Розв'язок:**

Для нерівноважної функції розподілу електронів за наявності у провіднику електричного поля  $E_x$  і градієнта  $\frac{dT}{dx}$  температури з кінетичного рівняння Больцмана у наближенні часу релаксації випливає:

$$f = f_0(\varepsilon) + \tau \left[ \left( \frac{d\mu}{dT} + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \right) \frac{dT}{dx} + e E_x \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (15)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $\mu$  – хімічний потенціал,  $f_0(\varepsilon)$  – функція розподілу Фермі-Дірака.

Густини струму  $j_x$  і потоку енергії  $Q_x$  відшукаємо за формулами:

$$j_x = -e \int v_x f dg, \quad Q_x = \int \varepsilon v_x f dg, \quad (16)$$

де  $dg$  – інтеграл квантових станів, який можна визначити так:

$$dg = \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Підставляючи у (16) співвідношення (15) для  $f$ , виконаємо перетворення формул (16) і зведемо їх до вигляду

$$\left. \begin{aligned} j_x &= e K_1 \left[ e E_x + \left( \frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T} \right) \frac{dT}{dx} \right] + \frac{e}{T} K_2 \frac{dT}{dx}, \\ Q_x &= - \left[ e E_x + \left( \frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T} \right) \frac{dT}{dx} \right] K_2 - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} K_3, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

де  $K_n = - \frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$ . Припускаючи, що у (17)  $j_x = 0$ ,

знаходимо, що:

$$Q_x = -\frac{1}{T} \frac{K_1 K_3 - K_2^2}{K_1} \frac{dT}{dx}, \text{ або } Q_x = -\chi \frac{dT}{dx}.$$

Отже,

$$\chi = \frac{1}{T} \frac{K_1 K_3 - K_2^2}{K_1}.$$

**Відповідь:**  $Q_x = -\chi \frac{dT}{dx}$ , де  $\chi = \frac{1}{T} \frac{K_1 K_3 - K_2^2}{K_1}$ ,  $K_n = -\frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \tau(\varepsilon) \varepsilon^{n+\frac{1}{2}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$ .

### Задачі для розв'язку:

**2. 157** Використовуючи принцип симетрії Онзагера, подати коефіцієнт Пельтьє  $\pi_{ab}$  через диференціальні термо-ЕРС  $\alpha_a$  і  $\alpha_b$  двох провідників, у місці контакту котрих, у випадку ізотермічних умов, виділятиметься теплота, пропорційна густині струму  $\vec{j}$ .

**Відповідь:**  $\pi_{ab} = T(\alpha_b - \alpha_a)$ .

**2. 158** Користуючись кінетичним рівнянням Больцмана, отримати максвеллівський розподіл за швидкостями для молекул рівноважного газу у відсутності зовнішнього поля.

**Відповідь:**  $dN(v) = 4\pi N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} v^2 dv$ , де  $N$  – кількість всіх молекул,  $T$  – абсолютна температура,  $m$  – маса молекули,  $\alpha = m/2kT$ .

**2. 159** Отримати розподіл Больцмана для густини ідеального газу в однорідному полі сили тяжіння, використавши кінетичне рівняння Больцмана.

**Відповідь:**  $n = n_0 e^{\frac{mgz}{kT}}$ , де  $g$  – прискорення вільного падіння.

**2. 160** У початковий момент часу кількість молекул  $N$  рівноважного ідеального газу займає при температурі  $T$  сферичний об'єм радіусу  $R$ . Потім газ починає без перешкод розширюватись у пустоту. відшукати густину частинок як функцію часу і координати  $r$ .

**Відповідь:**  $\rho(\vec{r}, t) = \frac{\rho_0}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}\delta} \left[ e^{-(\delta+\alpha)^2} - e^{-(\delta-\alpha)^2} \right] + \Phi(\alpha + \delta) - \Phi(\alpha - \delta) \right\}$ , де

$\rho_0 = \text{const}$  – густина частинок коли  $t_0 = 0$ ,  $\Phi(\delta \pm \alpha)$  – інтеграл помилок,

$$\delta = \frac{r}{t} \sqrt{\frac{m}{2kT}}, \quad \alpha = \frac{R}{t} \sqrt{\frac{m}{2kT}}.$$

**2. 161** На прикладі нерівноважного розподілу у початковий момент часу ( $t = 0$ )

$$f = f_0 + \frac{A\delta(kx)}{\left[1 + \frac{(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{\omega_0^2 \lambda_0^2}\right]}$$

(де  $f_0$  – розподіл Максвелла,  $A, k, \vec{v}_0, \omega_0, \lambda_0$  – константи) показати, що в ідеальному газі за відсутності зіткнень просторові неоднорідності з часом зникають.

Вказівка. Записати рівняння Больцмана, в якому інтеграл зіткнень відсутній; отримати з нього нерівноважну функцію розподілу і обрахувати густину числа частинок у кожній точці в залежності від часу.

**Відповідь:**  $f(x, \vec{v}, t) = A_1 \delta(x - v_x t) \left[1 + \frac{(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{\omega_0^2 \lambda_0^2}\right]^{-2}$ , де  $A_1 = \text{const}$ .

**2. 162** Оцінити середню довжину вільного пробігу молекули кисню за нормальних умов, вважаючи ефективний діаметр молекули приблизно рівним  $3 \cdot 10^{-10}$  м. Обрахувати також середню кількість  $Z$  співударів за 1 с однієї молекули з рештою.

**Відповідь:**  $Z \approx 4,7 \cdot 10^9$ .

**2. 163** Ідеальний газ стискають адіабатично. Отримати для цього випадку залежність середньої довжини вільного пробігу і середньої кількості співударів за 1 с від тиску.

**Відповідь:**  $Z \sim p^{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)}$ ;  $\bar{\lambda} \sim p^{-\frac{1}{\gamma}}$ .

**2. 164** Відшукати тиск водню у колбі об'ємом 1 л, при якому довжина вільного пробігу молекули більша за розмір посудини. Газокінетичний діаметр молекули водню дорівнює  $2,2 \cdot 10^{-8}$  см і температура газу 300 К.

**Відповідь:**  $p < 1,1 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст.

**2. 165** Ідеальний газ нагрівають при сталому тиску. Як змінюватиметься при цьому середня довжина вільного пробігу  $\bar{\lambda}$  і кількість зіткнень  $Z$  його молекул за 1 с із зміною температури?

**Відповідь:**  $\bar{\lambda} \sim T$ ;  $Z \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$ .

**2. 166** Відшукати середню кількість зіткнень  $Z$ , що зазнають окремі молекули двохвимірного ідеального газу з іншими молекулами за 1 с.

**Відповідь:**  $Z = 2d \frac{N}{S} \bar{v} \sqrt{2}$ , де  $d$  – діаметр ефективного перерізу,  $N/S$  – кількість частинок на одиницю площі,  $\bar{v}$  – середня швидкість теплового руху.

**2. 167** Вважаючи, що молекули рухаються згідно законів класичної механіки, відшукати залежність середнього ефективного перерізу  $\sigma$  розсіювання молекул від температури, якщо потенціальна енергія взаємодії між частинками має вигляд

$$U = \begin{cases} -\frac{a}{r^6} & \text{коли } r > d, \\ \infty & \text{коли } r \leq d = \text{const.} \end{cases}$$

**2. 168** Відшукати середню довжину вільного пробігу  $\bar{\lambda}$  молекул домішок в ідеальному газі, якщо маса молекул основного газу  $m$ , їх ефективний переріз  $\sigma$ ; ті ж величини для молекул домішок дорівнюють  $m'$  і  $\sigma'$ .

**Відповідь:**  $\bar{\lambda} = \frac{1}{n\sigma} \left(1 + \frac{m'}{m}\right)^{-1/2}$ , де  $\sigma \cong \frac{\sigma_0 + \sigma'}{2}$ .

**2. 169** Використовуючи  $\tau$ - наближення кінетичного рівняння Больцмана і вважаючи час релаксації сталим, відшукати коефіцієнт внутрішнього тертя  $\eta$  для потоку газу у напрямку вісі  $x$ , що має сталий градієнт проекції швидкості  $v_x$ , спрямований вздовж вісі  $y$ .

**Відповідь:**  $\eta = \tau n k T$ , де  $n$  – середня концентрація молекул газу.

**2. 170** Відшукати, на який кут  $\varphi$  повернеться диск, підвішений на пружній нитці, якщо під ним на віддалі  $h = 1$  см обертається другий такий самий диск із кутовою швидкістю  $\omega = 30$  с<sup>-1</sup>. Радіус дисків  $R = 0,1$  м, модуль кручення нитки  $100 \frac{\text{дн} \cdot \text{см}}{\text{рад}}$ , коефіцієнт внутрішнього тертя повітря  $1,8 \cdot 10^{-4}$  г · см<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Крайовими ефектами знехтувати. Рух повітря між дисками вважати ламінарним.

**Відповідь:**  $\varphi \approx 48,6^\circ$ .

---

## Додатки

### 1. Значення основних фізичних сталих

Швидкість світла у вакуумі  $c = 2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{м}}{\text{с}}$ .

Стала Авогадро  $N_A = 6,02205 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Універсальна газова стала  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Стала Больцмана  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Стала Планка  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ ,  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ .

Елементарний заряд  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ .

Стала Рідберга  $R_\infty = 109737,31 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ .

Перший борівський радіус  $a = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

Стала тонкої структури  $\alpha = \frac{1}{137}$ .

Магнетон Бора  $\mu_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}$ .

Магнітна стала  $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \frac{\text{В} \cdot \text{с}}{\text{А} \cdot \text{м}}$ .

Електрична стала  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Кл}}{\text{В} \cdot \text{м}}$ .

### 2. Дельта-функція Дірака

Дельта-функція визначається з рівності

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0 & \text{коли } x \neq x_0, \\ \infty & \text{коли } x = x_0. \end{cases} \quad (1)$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \delta(x - x_0) dx = 1, \text{ якщо } x_1 < x_0 < x_2 \quad (2)$$

Якщо  $f(x)$  – неперервна функція, тоді

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0), \text{ якщо } x_1 < x_0 < x_2 \quad (3)$$

### 3. Гама-функція Ейлера та дзета-функція Рімана

Гама-функція Ейлера  $\Gamma(\alpha)$  та дзета-функція Рімана  $\zeta(2n)$  є спеціальними функціями, які досить широко використовуються в теоретичній фізиці.

Гама-функцію Ейлера можна відшукати за допомогою інтегральної рівності:

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha-1} dx. \quad (4)$$

Інтегруючи за частинами, можна отримати, що

$$\Gamma(\alpha + 1) = \alpha \Gamma(\alpha). \quad (5)$$

Коли  $\alpha = 1$  і  $\alpha = \frac{1}{2}$  гама-функція набуває значень:

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (6)$$

Для цілих і напівцілих  $\alpha$  величину гама-функції легко визначити за допомогою вказаних формул.

Для інших значень аргументу  $\Gamma(\alpha)$  можна відшукати у спеціальних таблицях.

Неважко помітити, що за цілого додатнього  $n \Gamma(n) = (n-1)!$

Дзета-функція Рімана визначається як

$$\zeta(2n) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{2n}}. \quad (7)$$

Подамо значення  $\zeta$ -функції для деяких чисел  $n$ :

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

#### 4. Обрахунок інтегралів типу $J(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx$

Розглянемо як обрахувати інтеграл  $J(\alpha)$  коли  $m = 0, 1, 2, \dots$  і  $n = 2, 4, 6, \dots$

Коли  $m$  є непарним, тоді  $J(\alpha) = 0$ .

А у випадку парних  $m$  інтеграл  $J(\alpha)$  за допомогою заміни  $z = \alpha x^n$  може бути зведеним до гама-функції

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^m e^{-\alpha x^n} dx = \frac{2}{n} \alpha^{-\frac{m+1}{n}} \Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right), \quad (8)$$

Ця рівність справджується коли  $m \geq 0$  і  $n \geq 0$  (не обов'язково цілих). Звідси знаходимо:

$$\begin{aligned} 1) \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}}, & 2) \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{3}{4\alpha^{5/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right), \\ 3) \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1}{2\alpha}, & 4) \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{1}{2\alpha^2} \end{aligned}$$



### 5. Інтеграл похибок

Цей інтеграл визначається з рівності

$$\Phi(x) = \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (9)$$

Користуючись вказаним означенням, легко довести справедливність наступних співвідношень:

$$\int_{\pm x}^{\infty} e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [1 \mp \Phi(x)],$$

$$\int_{\pm x}^{\infty} t^2 e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \pm \left[ \frac{x}{2} e^{-x^2} - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \Phi(x) \right], \quad (10)$$

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{3 \cdot 1!} + \frac{x^5}{5 \cdot 2!} - \dots \right) \text{ коли } x \ll 1.$$

$$\Phi(1) = \int_0^1 e^{-t^2} dt \approx 0,8427.$$

Значення інтеграла похибок наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

#### Значення інтеграла похибок

| X    | Φ(X)   | X    | Φ(X)   | X    | Φ(X)   | X    | Φ(X)   |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
| 0,00 | 0,0000 | 0,50 | 0,5205 | 1,20 | 0,9103 | 1,90 | 0,9928 |
| 0,05 | 0,0564 | 0,60 | 0,6039 | 1,30 | 0,9340 | 2,00 | 0,9953 |
| 0,10 | 0,1125 | 0,70 | 0,6778 | 1,40 | 0,9523 | 2,10 | 0,9970 |
| 0,15 | 0,1680 | 0,80 | 0,7421 | 1,50 | 0,9661 | 2,20 | 0,9981 |
| 0,20 | 0,2227 | 0,90 | 0,7969 | 1,60 | 0,9763 | 2,30 | 0,9989 |
| 0,30 | 0,3286 | 1,00 | 0,8427 | 1,70 | 0,9838 | 2,40 | 0,9993 |
| 0,40 | 0,4284 | 1,10 | 0,8802 | 1,80 | 0,9891 | 2,50 | 0,9996 |

### 6. Деякі інтеграли з квантовими функціями розподілу

Під час розрахунку фізичних величин для систем, що підкоряються розподілу Фермі, зустрічається інтеграл виду  $J_n$ :

$$J_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1}, \quad (11)$$

де  $n$  – ціле або напівбіле число. Безпосереднім діленням чисельника на знаменник легко переконатись, що

$$\frac{1}{e^x + 1} = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l e^{-(l+1)x},$$

тому

$$J_n = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx.$$

Після підстановки  $x = t/(l+1)$  отримаємо

$$J_n = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} x^t e^{-t} dt = \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}. \quad (12)$$

До суми, наведеної в (12), додамо таку саму суму, але з непарним значенням  $l$ . У цьому разі ці доданки разом з доданками, які мають парні значення  $l$ , дорівнюють дзета-функції Рімана:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} = \zeta(n+1).$$

Для компенсації потрібно також відняти суму з непарними значеннями  $l$ . У підсумку матимемо

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} = \zeta(n+1) - 2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+2)^{n+1}} = \zeta(n+1) - \frac{1}{2^n} \zeta(n+1). \quad (13)$$

Підставивши (13) в (12), дістанемо

$$J_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^n}\right) \Gamma(n+1) \zeta(n+1). \quad (14)$$

Використовуючи значення гамма-функції, подані в додатку 3, знайдемо

$$J_{1/2} = 0,673; \quad J_1 = \frac{\pi^2}{12}; \quad J_3 = \frac{7\pi^4}{120}. \quad (15)$$

Розглянемо інтеграл

$$M = \int_0^{\mu} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}}, \quad (16)$$

де  $f(\varepsilon)$  – неперервна функція, що має похідні будь-якого порядку. Цей інтеграл за звичай обраховують за формулою

$$M = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(kT)^{2n}}{(2n-1)!} f^{(2n-1)}(\mu) \Gamma(2n) (1 - 2^{1-2n}) \zeta(2n),$$

де  $\zeta(2n) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^{2n}}$  – дзета-функція Рімана (див. додаток 3).

Під час вивчення бозе-систем досить часто використовують інтеграл

$$K_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1}, \quad (17)$$

де  $n$  – ціле або напівбіле число.

Записавши тотожність

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}},$$

та розділивши  $e^{-x}$  на  $1 - e^{-x}$ , знаходимо

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+1)x},$$

тому

$$K_n = \int_0^{\infty} x^n \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+1)x} dx = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx. \quad (18)$$

Після підстановки  $x = t/(l+1)$  отримаємо

$$K_n = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{(l+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} x^n e^{-t} dt = \zeta(n+1)\Gamma(n+1). \quad (19)$$

Значення гама-функції та дзета-функції для деяких значень аргументу подано в додатку 3. Отже, дістанемо:

$$K_{1/2} = 2,315; K_1 = \frac{\pi^2}{6}; K_{3/2} = 1,783; K_2 = 2,404; K_3 = \frac{\pi^4}{15}.$$

$$J_2 \equiv \int_0^{\infty} \frac{z^{n-1}}{e^z - 1} dz \left( \text{де } z = \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right), \quad (20)$$

який можна подати через гама і дзета-функції за формулою

$$J_2 = \Gamma(n)\zeta(n) \quad (21)$$

# Предметний покажчик

## А

Абсолютний відхил \_\_\_\_\_ - 187 -  
Ансамбль  
канонічний \_\_\_\_\_ - 212 -  
статистичний \_\_\_\_\_ - 184 -, - 204 -

## Б

Барометрична формула \_ - 219 -  
Біном Ньютона \_\_\_\_\_ - 190 -  
бозе-газ \_\_\_\_\_ - 284 -, - 387 -  
Бозони \_\_\_\_\_ - 267 -  
Броунівський рух \_\_\_\_\_ - 321 -

## В

В'язкість  
динамічна \_\_\_\_\_ - 340 -  
кінематична \_\_\_\_\_ - 340 -  
одиниця вимірювання - 340 -  
Виродження  
ідеального газу \_\_\_\_\_ - 55 -

## Г

Густина імовірності- 184 -, - 189  
-, - 203 -

## Д

Двигун  
вічний другого роду \_ - 34 -, -  
36 -  
вічний першого роду \_\_\_\_\_ - 34 -  
тепловий \_\_\_\_\_ - 51 -  
Дельта функція  
властивості \_\_\_\_\_ - 210 -  
Детандер \_\_\_\_\_ - 107 -  
Дисперсія \_\_\_\_\_ - 188 -  
Дифузія \_\_\_\_\_ - 337 -

## Е

Енергія  
внутрішня \_\_\_\_\_ - 18 -, - 122 -  
Фермі \_\_\_\_\_ - 276 -  
Ентальпія \_\_\_\_\_ - 63 -  
Ентропія \_\_\_\_\_ - 36 -, - 162 -  
виробництво \_\_\_\_\_ - 347 -  
статистична \_\_\_\_\_ - 241 -  
статистичний зміст \_\_\_\_\_ - 235 -  
Ергодична гіпотеза \_\_\_\_\_ - 204 -

## Ефект

Джоуля-Томсона \_\_\_\_\_ - 101 -  
Зеебека \_\_\_\_\_ - 348 -  
магнітокалоричний \_\_\_\_\_ - 110 -  
магнітопружний \_\_\_\_\_ - 109 -  
механокалоричний \_\_\_\_\_ - 291 -  
п'єземагнітний \_\_\_\_\_ - 109 -  
Пельтьє \_\_\_\_\_ - 349 -  
термомеханічний \_\_\_\_\_ - 292 -  
Томсона \_\_\_\_\_ - 351 -

## З

## Закон

Віна \_\_\_\_\_ - 296 -  
Дальтона \_\_\_\_\_ - 115 -  
Джоуля \_ - 27 -, - 101 -, - 123 -  
Джоуля-Ленца \_\_\_\_\_ - 347 -  
Дюлонга і Пті \_\_\_\_\_ - 298 -  
зростання ентропії \_\_\_\_\_ - 46 -  
Ньютона для динамічної  
в'язкості \_\_\_\_\_ - 339 -  
Стефана-Больцмана \_ - 295 -  
Фур'є \_\_\_\_\_ - 341 -

## Закони термодинаміки

другий - 33 -, - 37 -, - 46 -, - 49 -  
-  
нульовий \_\_\_\_\_ - 15 -  
перший \_\_\_\_\_ - 24 -, - 122 -  
перший (із змінним числом  
частинок) \_\_\_\_\_ - 66 -  
статистичний зміст \_ - 234 -, -  
239 -  
третій \_\_\_\_\_ - 53 -, - 111 -  
Зрідження газів \_\_\_\_\_ - 101 -

## І

Імовірність \_\_\_\_\_ - 184 -  
термодинамічна \_\_\_\_\_ - 221 -  
умова нормування \_\_\_\_\_ - 185 -  
умовна \_\_\_\_\_ - 186 -  
Інтенсивність випромінювання  
\_\_\_\_\_ - 320 -

## К

Квантова рідина \_\_\_\_\_ - 290 -  
Кількість теплоти - 19 -, - 20 -, -  
24 -, - 25 -, - 28 -, - 33 -, - 44 -, -  
51 -, - 52 -, - 231 -  
статистичний зміст \_\_\_\_\_ - 234 -  
Коефіцієнт  
дифузії \_\_\_\_\_ - 342 -  
Зеебека \_\_\_\_\_ - 352 -

корисної дії - 49 -, - 52 -, - 140  
-  
корисної дії циклу Карно - 50  
-, - 140 -  
Онзагера \_\_\_\_\_ - 344 -, - 414 -  
Пельтьє \_\_\_\_\_ - 350 -, - 352 -  
перетворення \_\_\_\_\_ - 52 -, - 140 -  
пружності \_\_\_\_\_ - 31 -  
стиску \_\_\_\_\_ - 62 -  
термічний \_\_\_\_\_ - 112 -  
Томсона \_\_\_\_\_ - 351 -  
холодильний \_\_\_\_\_ - 52 -, - 140 -  
Компонента \_\_\_\_\_ - 17 -  
Критерій виродження \_\_\_\_\_ - 272 -  
Критична  
опалесценція \_\_\_\_\_ - 97 -  
точка \_\_\_\_\_ - 86 -, - 93 -  
Критичний стан \_\_\_\_\_ - 93 -  
Критичні  
індекси \_\_\_\_\_ - 98 -  
явища \_\_\_\_\_ - 97 -

## М

Макростан \_\_\_\_\_ - 197 -  
Методи  
квантових комірок \_\_\_\_\_ - 223 -  
статистичний \_\_\_\_\_ - 10 -  
термодинамічних  
потенціалів \_\_\_\_\_ - 57 -, - 172 -  
феноменологічний \_\_\_\_\_ - 10 -  
циклів \_\_\_\_\_ - 56 -, - 155 -  
Мікростан \_\_\_\_\_ - 197 -  
Мнемонічне правило  
Радушкевича \_\_\_\_\_ - 65 -  
Модуль канонічного розподілу -  
213 -  
Молекулярне розсіювання - 319 -

## Н

Нерівність  
основна термодинамічна - 46  
-

## П

Парадокс  
Гіббса \_\_\_\_\_ - 47 -  
Параметри  
внутрішні \_\_\_\_\_ - 13 -  
екстенсивні \_\_\_\_\_ - 13 -  
зовнішні \_\_\_\_\_ - 13 -  
інтенсивні \_\_\_\_\_ - 13 -  
макроскопічні \_\_\_\_\_ - 13 -  
мікроскопічні \_\_\_\_\_ - 13 -

## Предметний покажчик

Полімеризація \_\_\_\_\_ - 17 -  
Постулат  
мікроканонічного розподілу -  
209 -  
Потенціал  
Леннард-Джонса \_\_\_\_\_ - 247 -  
Потрійна точка \_\_\_\_\_ - 91 -  
Принцип  
віртуальних переміщень - 68 -  
Ле Шательє-Брауна \_\_\_\_\_ - 78 -  
тотожності \_\_\_\_\_ - 267 -  
Процес  
адіабатичний \_\_\_\_\_ - 30 -  
ізобарний \_\_\_\_\_ - 29 -  
ізотермічний \_\_\_\_\_ - 31 -  
ізохорний \_\_\_\_\_ - 29 -  
квазістатичний \_\_\_\_\_ - 16 -  
необоротний \_\_\_\_\_ - 34 -  
нерівноважний \_\_\_\_\_ - 16 -  
оборотний \_\_\_\_\_ - 34 -  
політропічний \_\_\_\_\_ - 30 -, - 130 -  
рівноважний \_\_\_\_\_ - 16 -  
термодинамічний \_\_\_\_\_ - 16 -

### Р

Релаксація \_\_\_\_\_ - 16 -, - 199 -  
Рівень Фермі \_\_\_\_\_ - 276 -  
Рівняння  
балансу для перенесення  
фізичної величини - 336 -  
Бертло \_\_\_\_\_ - 22 -  
Больцмана \_\_\_\_\_ - 331 -  
Ван-дер-Ваальса - 21 -, - 103 -,  
- 112 -, - 251 -  
Ван-дер-Ваальса, поправки -  
253 -  
віріальне \_\_\_\_\_ - 22 -  
Гіббса-Гельмгольца \_\_\_\_\_ - 65 -, -  
228 -, - 229 -, - 238 -, - 245 -  
Дітерічі \_\_\_\_\_ - 22 -  
Ейнштейна-Смолуховського -  
404 -  
зв'язку між калоричним і  
термічним \_\_\_\_\_ - 39 -, - 123 -  
ідеального Бозе-газу \_\_\_\_\_ - 287 -  
калоричне \_\_\_\_\_ - 20 -, - 122 -  
калоричне, Бозе-газу \_\_\_\_\_ - 290 -  
кінетичне \_\_\_\_\_ - 328 -  
кінетичне Больцмана \_\_\_\_\_ - 415 -  
Клайперона-Менделєєва - 21  
-, - 112 -, - 256 -  
Клаузіуса \_\_\_\_\_ - 57 -  
Майєра \_\_\_\_\_ - 27 -  
основне термодинаміки - 38 -  
переносу \_\_\_\_\_ - 339 -  
статистичне \_\_\_\_\_ - 242 -  
термічне \_\_\_\_\_ - 20 -, - 112 -  
термічне, фотонного газу \_\_\_\_\_ -  
298 -

Фіка \_\_\_\_\_ - 342 -  
Робота - 19 -, - 24 -, - 34 -, - 44 -, -  
49 -, - 61 -, - 62 -, - 108 -, - 231 -  
-  
питома елементарна - 108 -  
прості системи \_\_\_\_\_ - 122 -  
статистичний зміст \_\_\_\_\_ - 233 -  
Розподіл  
біноміальний \_\_\_\_\_ - 191 -  
Бозе-Ейнштейна - 270 -, - 284  
-, - 289 -, - 387 -  
Больцмана \_\_\_\_\_ - 218 -, - 271 -, -  
364 -  
великий канонічний - 226 -, -  
267 -  
Гауса \_\_\_\_\_ - 194 -, - 314 -, - 316 -  
електронів за енергіями - 280  
-  
електронів за швидкостями -  
280 -  
імовірностей \_\_\_\_\_ - 189 -  
канонічний \_\_\_\_\_ - 209 -, - 212 -  
квазікласичний \_\_\_\_\_ - 224 -  
квантовий \_\_\_\_\_ - 221 -, - 222 -, -  
224 -, - 376 -  
квантового ідеального газу -  
268 -  
Максвелла \_\_\_\_\_ - 215 -  
Максвелла за енергіями - 218  
-  
Максвелла за імпульсами \_\_\_\_\_ -  
216 -, - 359 -  
Максвелла за швидкостями -  
216 -, - 359 -  
Максвелла-Больцмана - 271 -  
мікроканонічний \_\_\_\_\_ - 209 -  
Пуассона \_\_\_\_\_ - 193 -  
Фермі-Дірака \_\_\_\_\_ - 269 -, - 386 -  
фотонного газу \_\_\_\_\_ - 294 -  
Розсіювання світла  
релеєвське \_\_\_\_\_ - 320 -

### С

Самодифузія \_\_\_\_\_ - 342 -  
Середнє  
арифметичне \_\_\_\_\_ - 187 -  
на інтервалі \_\_\_\_\_ - 187 -  
фізичної величини \_\_\_\_\_ - 205 -  
Середня довжина вільного  
пробігу \_\_\_\_\_ - 335 -  
Середньоквадратичний відхил -  
188 -  
Система  
гетерогенна \_\_\_\_\_ - 17 -  
гомогенна \_\_\_\_\_ - 16 -  
ізольована \_\_\_\_\_ - 14 -  
консервативна \_\_\_\_\_ - 18 -  
проста \_\_\_\_\_ - 21 -, - 29 -  
проста, термодинамічна - 25 -  
термодинамічна \_\_\_\_\_ - 14 -

Скейлінг-теорія \_\_\_\_\_ - 100 -  
Сольватація \_\_\_\_\_ - 17 -  
Спектральна густина енергії  
випромінювання \_\_\_\_\_ - 294 -  
Стала Больцмана \_\_\_\_\_ - 28 -  
Статистична вага - 221 -, - 235  
-, - 241 -, - 353 -  
Статистична сума - 221 -, - 241  
-, - 353 -  
велика \_\_\_\_\_ - 226 -  
у квазікласичному  
наближенні \_\_\_\_\_ - 371 -  
Статистична фізика - 10 -, - 11 -  
Статистичний інтеграл - 249 -,  
- 353 -  
у квазікласичному  
наближенні \_\_\_\_\_ - 246 -

### Т

Температура \_\_\_\_\_ - 15 -  
абсолютна \_\_\_\_\_ - 43 -  
абсолютного кипіння \_\_\_\_\_ - 93 -  
виродження \_\_\_\_\_ - 276 -  
виродження бозе-газу - 288 -  
інверсії \_\_\_\_\_ - 105 -  
критична \_\_\_\_\_ - 106 -  
термодинамічна \_\_\_\_\_ - 37 -  
характеристична \_\_\_\_\_ - 299 -  
характеристична, Дебая - 302  
-  
характеристична, Фермі - 278  
-  
Теорема  
Больцмана \_\_\_\_\_ - 333 -  
додавання імовірностей - 186  
-  
Карно друга \_\_\_\_\_ - 51 -  
Карно перша \_\_\_\_\_ - 50 -  
Ліувілля \_\_\_\_\_ - 207 -  
множення імовірностей - 186  
-  
Нернста \_\_\_\_\_ - 53 -  
про рівномірний розподіл  
кінетичної енергії за  
ступенями вільності - 255  
-  
про середнє значення - 187 -  
Теорія  
Дебая \_\_\_\_\_ - 300 -  
Ейнштейна \_\_\_\_\_ - 300 -  
Тепловий  
двигун \_\_\_\_\_ - 49 -  
двигун Карно \_\_\_\_\_ - 50 -  
рух - 11 -  
Теплоємність - 20 -, - 25 -, - 123 -,  
- 130 -  
електронного газу \_\_\_\_\_ - 283 -  
зв'язок між теплоємностями -  
26 -, - 130 -  
молярна \_\_\_\_\_ - 25 -, - 130 -

## Предметний покажчик

питома \_\_\_\_\_ - 25 -, - 130 -  
складних систем \_\_\_\_\_ - 28 -  
Теплопровідність \_\_\_\_\_ - 340 -  
Теплота  
ізотермічного розширення -  
28 -  
Томсона \_\_\_\_\_ - 351 -  
Термодинаміка \_\_\_\_\_ - 10 -  
Термодинамічні потенціали \_\_\_\_\_ -  
172 -, - 371 -  
великий, бозе-газу \_\_\_\_\_ - 286 -  
вільна енергія \_\_\_\_\_ - 242 -  
вільна енергія (Гельмгольца)  
\_\_\_\_\_ - 60 -, - 173 -  
властивості \_\_\_\_\_ - 57 -  
внутрішня енергія - 58 -, - 173 -  
-  
Гіббса \_\_\_\_\_ - 62 -, - 109 -, - 173 -, -  
242 -  
ентальпія - 63 -, - 173 -, - 242 -  
Термопара \_\_\_\_\_ - 352 -  
Термостат \_\_\_\_\_ - 25 -  
Тиск реального газу \_\_\_\_\_ - 251 -

### У

Умови рівноваги  
двохфазної системи \_\_\_\_\_ - 84 -  
ізолюваної системи \_\_\_\_\_ - 70 -  
ізотермічної системи - 71 -, -  
72 -, - 73 -  
критичного стану \_\_\_\_\_ - 93 -  
однорідної системи \_\_\_\_\_ - 76 -

трьохфазної системи \_\_\_\_\_ - 90 -  
фаз- 74 -

### Ф

Фаза \_\_\_\_\_ - 17 -, - 82 -  
крива рівноваги двох фаз - 86 -  
-  
крива рівноваги трьох фаз \_\_\_\_\_ -  
91 -  
критична \_\_\_\_\_ - 93 -  
Фазовий перехід \_\_\_\_\_ - 82 -  
другого роду \_\_\_\_\_ - 86 -, - 91 -  
класифікація переходів - 92 -  
першого роду \_\_\_\_\_ - 85 -  
Фазові  
простір \_\_\_\_\_ - 199 -, - 353 -  
траєкторія \_\_\_\_\_ - 199 -  
Фермі-газ \_\_\_\_\_ - 274 -, - 386 -  
Ферміони \_\_\_\_\_ - 267 -, - 269 -  
Флуктуації - 305 -, - 309 -, - 403 -  
відносна \_\_\_\_\_ - 305 -  
енергії \_\_\_\_\_ - 307 -  
зміни діелектричної  
проникності \_\_\_\_\_ - 319 -  
ідеального газу \_\_\_\_\_ - 318 -  
імовірність реалізації через  
термопараметри \_\_\_\_\_ - 313 -  
кількості частинок \_\_\_\_\_ - 308 -  
середньоквадратичне  
відхилення \_\_\_\_\_ - 305 -  
Фонони \_\_\_\_\_ - 302 -  
Фонтан-ефект \_\_\_\_\_ - 291 -

### Формула

Больцмана \_\_\_\_\_ - 235 -, - 238 -  
Ейнштейна-Смолуховського -  
324 -  
Планка \_\_\_\_\_ - 295 -, - 387 -  
Стірлінга- 193 -, - 244 -, - 250 -  
Фотони \_\_\_\_\_ - 292 -  
Функція  
Дебая \_\_\_\_\_ - 302 -  
Морзе \_\_\_\_\_ - 247 -  
процесу \_\_\_\_\_ - 19 -  
розподілу ймовірностей - 189 -  
-  
стану \_\_\_\_\_ - 13 -, - 18 -  
Фермі-Дірка \_\_\_\_\_ - 275 -

### Х

Характеристична температура  
коливального руху \_\_\_\_\_ - 262 -  
обертового руху \_\_\_\_\_ - 263 -  
Хімічна спорідненість \_\_\_\_\_ - 52 -  
Хімічний потенціал \_\_\_\_\_ - 66 -  
фотонного газу \_\_\_\_\_ - 294 -

### Ш

### Швидкість

найбільш імовірна \_\_\_\_\_ - 217 -  
середня \_\_\_\_\_ - 217 -  
середньоквадратична - 217 -

## Список використаної та рекомендованої літератури

### Основна:

1. *Базаров И.П.* Термодинамика: [учебник] / Базаров И.П. – М.: Высш. шк., 1983. – 344 с.
2. *Василевский А.С.* Статистическая физика и термодинамика: [учеб. пособие для студентов ф.-м. фак. пед ин.-тов] / А.С.Василевский, В.В.Мултановский. – М.: Просвещение, 1985. – 256 с.
3. Курс теоретической физики: Учебное пособие для ВУЗов в 10 томах / *Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.* – М.: Физматлит, 2005. – Т.5. – Ч.1: Статистическая физика. – 616 с.
4. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика: [учеб. для физ.. спец. вузов] / Матвеев А.Н. – М.: Высш. шк., 1987. – 360 с.
5. Основи статистичної фізики і термодинаміки: [навч. посіб.] / *Є.Ф.Венгер, В.М.Грибань, О.В.Мельничук.* – К.: Вища шк., 2004. – 255 с.
6. *Серова Ф.Г.* Сборник задач по теоретической физике: Квантовая механика, статистическая физика: [учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по физ. спец.] / Ф.Г.Серова, А.А.Янкина. – М.: Просвещение, 1979. – 192 с.
7. *Серова Ф.Г.* Сборник задач по термодинамике: [учеб. пособие для студентов ф.-м. фак. пед. ин-тов.] / Ф.Г.Серова, А.А.Янкина. – М.: Просвещение, 1976. – 160 с.

### Додаткова:

8. *Левич В.Г.* Курс теоретической физики: [в 2 т.] / Левич В.Г. – М.: Мир, 1984. – Т. 1. – 398 с.
9. *Ноздрев В.Ф.* Курс статистической физики: учеб. пособ. для студ. пед. ин-тов / В.Ф.Ноздрев, А.А.Сенкевич. – М.: Высш. шк., 1969. – 288 с.
10. *Ноздрев В.Ф.* Курс термодинамики / Ноздрев В.Ф. – М.: Просвещение, 1967. – 248 с.
11. *Ноздрев В.Ф.* Курс термодинамики: учеб. пособ. для студ. пед. ин-тов. / В.Ф.Ноздрев, А.А.Сенкевич. – М.: Высш. шк., 1967. – 248 с.
12. *Радушкевич Л.В.* Курс статистической физики / Радушкевич Л.В. – М.: Учпедгиз, 1966. – 420 с.
13. *Радушкевич Л.В.* Курс термодинамики: учеб. пособ. для студ. физ.-мат. фак-тов пед.ин-тов / Радушкевич Л.В. – М.: Просвещение, 1971. – 288 с.
14. *Рейф Ф.* Берклеевский курс физики: [в 5 т.] / Рейф Ф. – М.: Наука, 1986. – Т. V. Статистическая физика. – 336 с.
15. *Румер Ю.Б.* Термодинамика. Статистическая физика и кинетика / Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин. – М.: Наука, 1977. – 553 с.